Э. КАЛЬВЕ и А. ПРАТ

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И БИОЛОГИИ

ПЕРЕВОД С ФРАНЦУЗСКОГО
канд. хим. наук Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА,
канд. хим. наук В. А. ХОЛЛЕР
и д-ра биол. наук Н. В. ЦИНГЕР

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
проф. Л. А. НИКОЛАЕВА и проф. К. П. МИЩЕНКО



ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1963

ЧАСТЬ 1

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

ЭДУАРД КАЛЬВЕ

ВВЕДЕНИЕ

Собственно калориметр представляет собой сосуд, в котором происходят измеряемые тепловые явления. Выделяющаяся в калориметре теплота вызывает изменение его температуры, вследствие чего возникает теплообмен с внешней средой. Теплообмен имеет место между поверхностью калориметрического сосуда — мы назовем ее внутренней оболочкой — и поверхностью полости, в которой помещен этот сосуд. Поверхность этой полости, обращенную к калориметру, обозначим как внешнюю оболочку калориметра.

Тепловой поток Φ, который устанавливается между обеими оболочками, тем больше, чем больше разность температур θ и чем больше теплопроводность Λ среды, их разделяющей.

При постоянном температурном режиме

$$\Phi = \Lambda\theta.$$

В этом уравнении, напоминающем закон Ома, Λ представляет основную характеристику используемого прибора; она может служить для классификации различных типов калориметров.

Первый тип. $\Lambda = 0$. *Адиабатические калориметры.* Если Λ равна нулю, т. е. если обе оболочки отделены друг от друга совершенным термическим изолятором, то калориметр называется адиабатическим (не проницаемым для тепла). В этих условиях теплота Q, выделяемая в калориметре с начала опыта, практически вся идет на нагревание его содержимого. В конце опыта температура калориметра становится выше начальной на θ, и мы имеем

$$Q = C\theta,$$

где C — теплоемкость калориметра.

Такой прибор является интегратором, суммирующим все количество теплоты, выделяющееся в нем в ходе опыта: теплоту реакции, механического перемешивания, испарения и т. д. В этом приборе необходим термометр, предназначенный для измерения разностей температур; отсюда, зная тепло-

емкость калориметра C, вычисляем Q. Можно, таким образом, вычертить кривую зависимости Q от времени t и вывести дифференцированием значение тепловой мощности, производимой в каждый момент:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt}.$$

Наиболее совершенными адиабатическими калориметрами являются те, в которых температура внешней оболочки всегда остается равной температуре внутренней оболочки и в которых теплообмен между оболочками все время равен нулю. Этого достигают, нагревая или охлаждая прибор посредством системы регулирования, использующей разности температур между обеими оболочками.

Адиабатический метод, предложенный впервые французским ученым Персоном (1849), был введен в практику Ричардсом (1905) и в настоящее время широко применяется.

Мы не пошли по этому, хотя и заманчивому, пути, так как стремились создать прибор-осциллограф, способный записывать при возможно малой термической инерции термокинетику изучаемого явления. Адиабатические же калориметры обладают относительно большой инерцией и функционируют при температуре, меняющейся в течение опыта.

Изучаемый объект, будь то химический или живой, находится, следовательно, в экспериментальных условиях, меняющихся во время производимых операций. В результате трудно вывести действительный ритм тепловыделения для постоянных условий.

Практически адиабатические оболочки могут быть представлены сосудами Дьюара, применяемыми главным образом при температурах ниже окружающей. Однако они не могут быть использованы для опытов, продолжительность которых имеет порядок нескольких часов; к тому же теплоемкость сосудов Дьюара плохо определяется, так как она зависит от продолжительности опыта.

В приборах типа Бертло доля теплоты, теряемой вследствие радиации, может сильно изменяться по сравнению с той, которая идет на нагревание калориметра. Калориметрические поправки в этом случае значительны и недостоверны; подобные приборы не могут быть использованы для измерений, связанных с медленно протекающими явлениями.

Схематически адиабатический калориметр показан на рис. 1, *1*. Теплота, выделяемая в калориметрической камере A исследуемым веществом, распределяется примерно следующим образом:

а) 99% задерживается в калориметрической камере и идет на ее нагревание;

б) остальная часть (1%) рассеивается вследствие теплопроводности в окружающей среде; эту часть стараются, насколько возможно, уменьшить, и ее необходимо учитывать в поправках. Измерение дает непосредственно искомое количество теплоты. Для нас эти калориметры не приемлемы, так как они обладают слишком большой термической инерцией и не могут функционировать при достаточно постоянной температуре, что необходимо при исследовании химической или биологической кинетики.

Второй тип. *Величина Λ — очень большая. Изотермические калориметры.* Если Λ очень велика, то теплота не аккумулируется в калориметре, а быстро переходит во внешнюю среду; разность температур θ здесь всегда очень мала; ее измерение очень затруднено и неточно; она представляет к тому же мало интереса. В этом методе требуется уже не термометр, а при-

бор для измерения величины, пропорциональной потоку выделяемой теплоты.

Наиболее совершенный тип изотермического калориметра — ледяной калориметр Бунзена. В этом приборе определяют вес льда, тающего в калориметре под влиянием теплоты изучаемого процесса. По весу льда, растаявшего с начала опыта, определяют после соответствующих пересчетов общее количество выделившейся теплоты Q. Прибор функционирует в этих условиях и как интегратор, давая Q в функции времени t.

Лед, используемый в аппарате Бунзена, может быть заменен каким-либо другим легко плавящимся веществом, если необходимо производить опыты при температурах, отличных от 0°.

К сожалению, калориметр Бунзена очень сложен в обращении. В приборах типа Юнкерса используют поток воды в системе цилиндрических

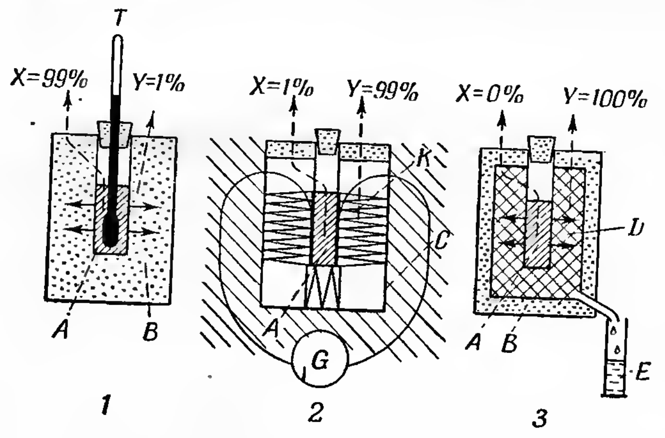


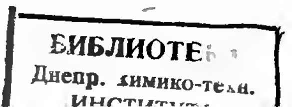
Рис. 1. Различные типы калориметров.

A — зона выделения теплоты; *B* — изолирующие части; *C* — внешний блок, хорошо проводящий тепло; *D* — лед или другое легко плавящееся вещество.

Измерительные приборы: *T* — термометр; *K* — термопары, связанные с гальванометром *G*; *E* — градуированная пробирка. *X* — часть теплоты, оставшаяся в калориметрической камере; *Y* — часть теплоты, рассеившаяся во внешнюю среду. *1 — Калориметр адиабатический*. Наибольшая часть выделившейся теплоты идет на нагревание в зоне выделения *A*. Для измерения температуры служит термометр. *2 — Калориметр Тиана — Кальве*. Наибольшая часть выделившейся теплоты выводится из зоны *A* к внешней оболочке по термопарам, которые окружают калориметрический сосуд. Измеряют термоэлектродвижущую силу термобатарей, пропорциональную теряемой тепловой мощности. *3 — Калориметр изотермический*. Вся теплота, выделившаяся в калориметре, используется для плавления определенного количества легко плавящегося вещества. Образующуюся в результате плавления жидкость собирают и взвешивают.

коаксиальных перегородок (в лабиринте), предназначенных для поглощения выделяемой в калориметре теплоты. При этом измеряют разность температуры между входящей и выходящей водой. Очевидно, что проточные калориметры не удовлетворяют требованиям нулевого метода и нуждаются в двойном контроле: расхода жидкости и разности двух температур. Они лишь приблизительно изотермичны.

Вышеописанные изотермические или полуизотермические калориметры проявляют слишком большую термическую инертность, недопустимую в приборах-осциллографах, которые должны обеспечить надежность в измерениях выделяющейся теплоты.



Действительно, плавление льда происходит медленно, а равновесие, устанавливающееся в проточном методе, происходит лишь с очень большим запаздыванием.

На рис. 1, *3* изображен изотермический прибор типа ледяного калориметра Бунзена. Общее количество теплоты, выделившейся в калориметрической камере *A*, используется для плавления льда (помещенного в сосуд D), в котором находится калориметрическая камера. Вода, образующаяся в результате плавления льда, вытекает в градуированную пробирку.

Третий тип. *Теплопроводящий калориметр. Прибор Тиана — Кальве.* Калориметр, который мы здесь описываем, нельзя отнести ни к одной из двух предыдущих категорий.

Во-первых, несмотря на внешние изолирующие оболочки, он не адиабатичен, так как теплота, выделяющаяся в нем, выводится из калориметрической камеры по мере ее выделения и рассеивается в большом металлическом блоке.

Во-вторых, хотя температура калориметрической камеры изменяется лишь незначительно, прибор нельзя назвать строго изотермическим; в нем обнаруживаются небольшие изменения температуры, которые неизбежны и служат основой измерений.

На рис. 1, *2* дано схематическое изображение нашего прибора. Наибольшая часть (порядка 99%) теплоты, выделившейся в камере *A*, рассеивается в блоке *B* тотчас же после выделения. Только около 1% выделившейся теплоты остается в калориметрической камере, повышая лишь очень незначительно ее температуру. В основном измерение касается теплового потока, который проходит через поверхность калориметрической камеры и действует на термопары, расположенные в пространстве *C*. Записанная прибором величина определяет, следовательно, не общее количество теплоты, а тепловую мощность dQ/dt. Чем больше скорость тепловыделения, тем больше отклонится зеркальце гальванометра, к которому присоединены термопары.

Главные преимущества применяемых нами теплопроводящих калориметров заключаются в следующем:

1. Они допускают только очень малые изменения температуры; известно, как велико влияние изменений температуры на кинетику химических реакций и на развитие исследуемых живых организмов.

2. Прибор может быть использован по нулевому методу при строгой компенсации тепловыделений эффектом Пельтье. В этом случае он будет совершенно изотермичен.

3. Он очень удобен в обращении и позволяет вести быструю и непрерывную запись выделяемой в калориметре теплоты.

4. Чувствительность прибора чрезвычайно велика (он позволяет измерять тепловую мощность порядка 0,2 *мквт*), а надежность такова, что его можно употреблять с уверенностью для измерений практически неограниченной продолжительности (зачастую мы проводили весьма длительные калориметрические опыты, продолжительность которых превышала месяц).

Эти достижения были получены в результате многочисленных усовершенствований первоначальной конструкции прибора Тиана; схема нашего прибора изображена на рис. 1, *2*. (На схеме не показана термобатарея для получения компенсирующего эффекта Пельтье.)

Мы отметим здесь только те основные детали, в которые были внесены различные усовершенствования.

ОСНОВНЫЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ, ВНЕСЕННЫЕ В ПЕРВОНАЧАЛЬНУЮ КОНСТРУКЦИЮ ПРИБОРА ТИАНА

а) **Правильное измерение теплового потока, теряемого рабочей камерой калориметра. В размешивании нет необходимости.** Каждый элемент цилиндрической формы содержит микрокалориметрическую камеру, окруженную почти полностью (за исключением верхней части) большим числом одинаковых термопар, расположенных весьма равномерно вокруг этой камеры.

Если расположение термопар достаточно равномерно и правильно и если термопары взяты в достаточном количестве, то электродвижущая сила, возникающая в детекторной термобатарее, прямо пропорциональна тепловому потоку, выделяющемуся в калориметрической камере (при постоянном режиме), каково бы ни было распределение температур внутри нее или на ее поверхности. Совокупность термопар по существу производит «интегрирование» выделяемого потока тепла.

Это важное свойство позволяет исключить размешивание, которое в случае реакций, идущих медленно и со слабым тепловым эффектом, может вызывать выделение теплоты того же порядка величины, что и само изучаемое явление.

б) **Применение дифференциальной схемы с компенсацией теплоты в самом рабочем элементе.** Мы отказались от тех дифференциальных калориметров, в которых для приведения к нулю электродвижущей силы дифференциальной термобатареи пытаются компенсировать нагревание, происходящее в одном из элементов, искусственным нагреванием другого. Практически едва ли возможно осуществить идентичность сдвоенных калориметров и никогда невозможно гарантировать в них равенство тепловых потерь, когда источники тепла, содержащиеся в них, различной природы.

Наши калориметры состоят из двух совершенно одинаковых элементов, но один из них служит исключительно как свидетель, в то время как другой является рабочим калориметром, в котором изучаемое тепловое явление компенсируется эффектом Пельтье или Джоуля в зависимости от знака наблюдаемого теплового эффекта. При таком способе тепловой поток, исходящий от каждого элемента, всегда равен нулю, даже если идентичность сдвоенных элементов несовершенна.

в) **Монтаж отдельных калориметрических элементов, которые можно соединить по желанию, как батареи (последовательно, параллельно или смешанно).** Абсолютная необходимость в расположении совершенно идентичных термопар радиально вокруг каждой камеры приводит к полному разделению обоих элементов и размещению их в различных полостях в одном и том же блоке, выточенном из металла высокой теплопроводности. Температура этих полостей должна быть одинакова в каждый момент, но нет необходимости держать ее постоянной в ходе опыта. Расположение элементов по отдельности представляет, кроме того, то преимущество, что допускает группировку этих элементов так, как это делается для батарей: «навстречу друг другу» (дифференциальная схема), последовательно (аддитивная схема) или группами навстречу друг другу (аддитивно-дифференциальная схема для четырех элементов).

г) **Компенсация приближенная.** Для точных термохимических опытов не обязательно и даже маложелательно производить полную компенсацию теплового явления. В самом деле, автоматические приборы, осуществляющие полную компенсацию, могут вызвать дополнительные источники ошибок вследствие сложности обслуживающей системы. Вот почему такие

автоматы являются здесь менее точными, чем простые прецизионные потенциометры.

Обыкновенно легко с весьма большой точностью компенсируется 90—95% выделяемой теплоты; фотозапись отмечает нескомпенсированную часть, которую оценивают с точностью до 1%. В совокупности от обоих измерений достигается высокая точность.

д) **Для термокинетических опытов нет необходимости применять компенсацию.** Тепловое явление записывается непосредственно с точностью до 1%. Полученные кривые могут быть легко исправлены, а после исправления изображают фактическую тепловую мощность как функцию времени (термокинетику).

План части 1. После изложения упрощенной теории прибора и пояснения способа его применения мы изучим его чувствительность, надежность и точность, что позволит выявить условия, необходимые для правильного изготовления микрокалориметра.

Главное условие надежности прибора — это осуществление в каждый момент одного и того же температурного состояния обоих сдвоенных элементов дифференциальной системы. Мы достигли в этой части больших успехов, употребляя приспособление, которое преобразует боковые тепловые возмущения в приборе в возмущения вертикальные, однородно распределенные на сдвоенных элементах; в частности, это преобразование осуществляется при помощи термических линз.

В заключение мы покажем, что наши микрокалориметры позволяют вести непрерывную запись тепловыделений, которыми сопровождаются самые различные физические, химические и биологические явления. Благодаря замечательным свойствам чувствительности и надежности (порядка 0,2 *мквт*) наши калориметры являются ценными приборами во всех областях научного исследования.

ГЛАВА

I

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Прежде всего необходимо вспомнить основные понятия о термоэлектрических явлениях (эффектах Зеебека, Пельтье и Томсона), а также принципиально важные термодинамические соотношения, описывающие эти явления.

Применение термоэлектрических батарей — частый прием в калориметрии, к которому прибегают главным образом при измерении температур. Обычно используется термоэлектрический эффект Зеебека. Другие термоэлектрические эффекты (эффекты Пельтье и Томсона) используются значительно реже.

Наши приборы основаны на применении эффектов Зеебека и Пельтье, а поэтому мы и начнем с напоминания некоторых важнейших положений, связанных с этими явлениями.

1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ (ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА)

Пусть проводник B (например, металлическая проволока) припаян своими концами к двум отрезкам другого проводника A таким образом, чтобы получилась цепь

$$A/B/A.$$

Присоединим концы этой цепи к потенциометру (рис. 2). Если оба спая, соединяющие проводник A с проводником B, находятся при одной и той же температуре, то никакой разности потенциалов не возникает; это естественно, так как система вполне симметрична. Если же спаи находятся при различных температурах θ_1 и θ_2, то отмечается наличие электродвижущей силы, называемой термоэлектрической электродвижущей силой*; ее значение зависит от природы контактирующих проводников A

* В дальнейшем применяются и принятые в литературе сокращенные обозначения: термоэлектродвижущая сила, т. э. д. с. или э. д. с.— *Прим. перев.*

и B, а также от температур θ_1 и θ_2. Мы обозначаем эту э. д. с. через

$$E_{\theta_1(A/B)}^{\theta_2}.$$

Она положительна, если в замкнутой цепи ток проходит от B к A через горячий спай.

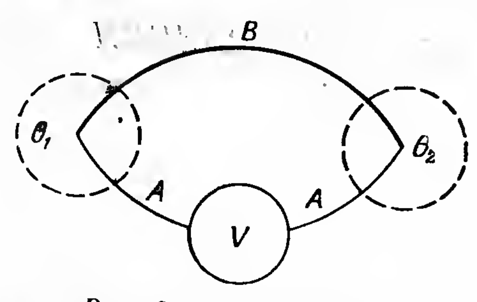


Рис. 2. Эффект Зеебека.
Спаи металлов A и B находятся при различных температурах θ_1 и θ_2. Возникает термоэлектродвижущая сила.

Рис. 2а. Термоэлектрическая батарея.

Система, изображенная на рис. 2, представляет собой термопару или термоэлектрическую пару. Из n термопар, расположенных последовательно, можно составить термоэлектрическую батарею (рис. 2а). Если нечетные спаи находятся при температуре θ_1, а четные спаи — при температуре θ_2, то т. э. д. с. увеличивается в n раз.

Аддитивные свойства

а) Назовем $E_{0\,(A/B)}^{\theta}$ т. э. д. с. термопары A/B между температурами 0 и θ (по стоградусной шкале). Имеем

$$E_{\theta_1(A/B)}^{\theta_2} = E_{0(A/B)}^{\theta_2} - E_{0(A/B)}^{\theta_1}. \tag{1}$$

б) Рассмотрим т. э. д. с. термопар, образованных проводниками A и B с эталонным металлом R:

$$E_{\theta_1(A/B)}^{\theta_2} = E_{\theta_1(A/R)}^{\theta_2} - E_{\theta_1(B/R)}^{\theta_2}. \tag{2}$$

Термосила* термопары A/B при температуре θ. По определению,

$$\varepsilon_{\theta(A/B)} = \frac{d}{d\theta} E_{0(A/B)}^{\theta}. \tag{3}$$

Таблицы физических констант дают значения термосилы термопар, образованных металлом или сплавом M в соединении с эталонным металлом R (обычно со свинцом или платиной). Эти значения даются в виде формул с двумя константами a и b:

$$E_{0(M/R)}^{\theta} = a\theta + b\theta^2; \quad \varepsilon_{\theta(M/R)} = a + 2b\theta. \tag{4}$$

Учитывается при этом, что один из спаев находится при температуре θ, а другой — при нуле по стоградусной шкале.

* $\varepsilon_{\theta(A/B)} = \frac{dE}{d\theta}(A/B)$ называют также термоэлектрической способностью или коэффициентом термоэлектродвижущей силы между данными проводниками при определенной температуре. — *Прим. перев.*

Действительно, опыт показывает, что очень часто экспериментальная кривая $E_0^\theta = f(\theta)$ приближается к параболе.

Между тем во многих случаях предыдущая формула применима только в очень ограниченном интервале температур и возникает необходимость в формуле с тремя константами.

Приводимая ниже таблица, заимствованная из Международных критических таблиц, 1929, т. VI, стр. 213, позволяет рассчитать значения $E_{0\,(M/R)}^\theta$, выраженные в микровольтах, по величинам трех констант a, b, c для температурных интервалов между θ_1 и θ_2:

$$E_{0(M/R)}^\theta = a\theta + \frac{1}{2}b\theta^2(10^{-2}) + \frac{1}{3}c\theta^3(10^{-5}),$$
$$\varepsilon_{\theta(M/R)} = a + b\theta(10^{-2}) + c\theta^2(10^{-5}). \qquad (5)$$

M	R	θ_1	θ_2	a	b	c	Ошибка в E_0^θ, %
Ag	Pb	−200	100	+2,947	+0,6782	−0,186	1
Bi	Pb	−200	100	−81,845	+0,599	+162,5	1
Cu	Pb	−270	200	+2,705	+0,7866	+1,773	1
Cu	Pt	0	900	+3,130	+2,460		1
Fe	Pb	−230	100	+16,65	−2,966	−26,75	1
Ni	Pb	−200	100	−16,325	−5,346	+5,703	
Pt	Pb	−200	300	−3,038	−3,248	+8,409	1,5
Sb	Pt	0	630	+46,24	+6,362	−14,33	2
Si	Pb	−200	350	−408,2	−46,96	+351,0	3
Константана[а] . .	Cu	0	400	−38,105	−8,884	+8,568	1
Манганин[б]	Pb	0	100	+1,366	+0,0828	+3,36	1

[а] Константан—60% Cu, 40% Ni.

[б] Манганин 84% Cu, 12% Mn, 4% Ni.

II. ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ

Предположим, что вместо потенциометра в установке, изображенной на рис. 1, помещен источник тока, подающий в цепь ток силой i, и что до прохождения тока вся система находится при одной и той же температуре θ (рис. 3).

При прохождении тока наблюдается выделение теплоты в одном из спаев и поглощение в другом. Знак тепловых эффектов меняется при перемене направления тока.

Описанное явление называется эффектом Пельтье.

Тепловой поток W, возникающий в каждом спае, пропорционален i. Имеем, следовательно,

$$W = P_{\theta(A/B)}i. \qquad (6)$$

* Мы обозначаем коэффициент эффекта Пельтье через P, когда мощность выражена в механических единицах, и через π, когда мощность выражена в *кал/сек*. Следовательно, $\pi = P/J$, где J — механический эквивалент калории.

$P_{\theta(A/B)}$ называется коэффициентом эффекта Пельтье* для термопары A/B при температуре θ. Он определяется как тепловая мощность (положительная или отрицательная), производимая единицей силы тока, проходящего от металла B к металлу A, когда спай A/B поддерживается при температуре θ по стоградусной шкале.

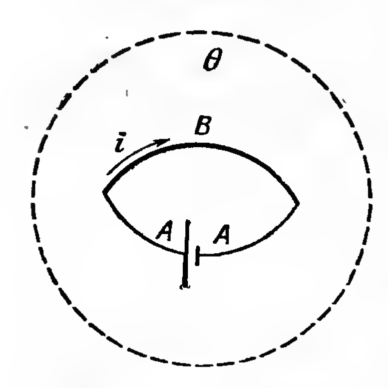


Рис. 3. Эффект Пельтье.
Когда спаи металлов A и B находятся при одной и той же температуре, пропускаем ток в цепи. Один из спаев охлаждается, а другой нагревается.

Практически, если даже обеспечена полная изотермичность системы, надо учитывать эффект Джоуля, вызываемый по всей цепи прохождением тока. Эффект Джоуля выражается формулой Ri^2; следовательно, он всегда положителен, в то время как знак эффекта Пельтье зависит от направления тока. Теплота, выделяющаяся в результате эффекта Джоуля, частично передается спаям, и в конечном счете они нагреваются так, как будто они обладали кажущимся сопротивлением ϱ. Тепловой поток, который появляется на спаях, равен в этом случае

$$W = \pm Pi + \varrho i^2, \qquad (7)$$

где ϱ—кажущееся сопротивление спаев—легко определить. Достаточно подобрать силу тока (и надлежащее направление тока), который в спае, охлаждаемом эффектом Пельтье, производил бы нулевой тепловой эффект. Уравнение (7) приобретает тогда следующий вид:

$$0 = -PI + \varrho I^2,$$

$$I = \frac{P}{\varrho}. \qquad (8)$$

Принимая во внимание уравнение (7) для случая охлаждения эффектом Пельтье, имеем

$$W = Pi\left(1 - \frac{i}{I}\right). \qquad (9)$$

Мы часто используем соотношение (9) в наших микрокалориметрических измерениях*.

Связь между термосилой термопары E и коэффициентом P эффекта Пельтье. Томсон в 1854 г. установил связь между E и P, воспользовавшись следующим рассуждением, хотя и не строгим, но приведшим к точному результату.

Томсон полагал, что эффекты, которые изменяют знак с изменением направления тока, обратимы. Но это относится к эффекту Пельтье, а не к эффекту Джоуля. В действительности же обратимый эффект Пельтье всегда сопровождается необратимым эффектом Джоуля; с другой стороны,

---

* Из уравнения $W = Pi\left(1 - \frac{i}{I}\right) = Pi - \frac{Pi^2}{I}$ может быть определена сила тока, дающего максимум термоэлектрического охлаждения.

Берем производную от мощности по силе тока:

$$\frac{dW}{di} = P - \frac{2Pi}{I}.$$

Приравнивая ее нулю, получаем $i = \frac{I}{2}$ — *Прим. перев.*

диффузия теплоты в проводниках тоже необратима. Оказывается, что совершенно невозможно отделить необратимые тепловые явления от рассматриваемого обратимого эффекта. Тем не менее Томсон пришел к установлению важного соотношения, хорошо подтвержденного опытом (см. примечание в конце главы).

Предположим, что спаи термопары находятся при абсолютных температурах T и $T + dT$. Возникшая в этом случае т. э. д. с. равна dE. Рассмотрим количество положительного электричества dq, проходящее в цепи. Произведенная электричеством работа равна $dE\,dq$; энергия, заимствованная у горячего спая за время dt, равна $W dt = Pidt = P\,dq$. Применение теоремы Карно (о коэффициенте полезного действия в обратимых процессах) дает

$$\frac{dT}{T} = \frac{dE dq}{-P dq},$$

откуда

$$P = -T\frac{dE}{dT}. \qquad (10)$$

П р и м е р. Т. э. д. с. термопары Sb/Bi между 0 и $\theta°$ C, выраженная в микровольтах (1 *мкв* равен 100 ед. CGSM разности потенциалов), дается уравнением

$$E^{\theta}_{0(\mathrm{Sb/Bi})} = 76{,}0\theta + 0{,}0433\theta^2.$$

Рассчитаем коэффициент P эффекта Пельтье при 27° C (300° K) $P = -300\,(7600 + 8{,}66 \times 27) = -2\,349\,000$ *эрг·сек*$^{-1}$/ед. CGSM силы тока или $-0{,}0562$ *кал*.

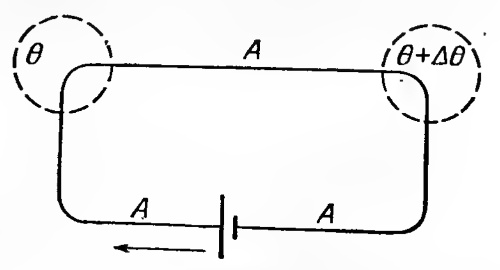
Это означает, что при прохождении от висмута к сурьме при 27° одной электромагнитной единицы поглощается —0,0562 *кал* (или выделяется 0,0562 *кал*).

III. ЭФФЕКТ ТОМСОНА

Термоэлектродвижущая сила. Пусть проводник A присоединен к клеммам источника тока. Предположим, что существует разность температур $\Delta\theta$ между двумя точками этого проводника. Когда между ними пропускают единицу количества положительного электричества, то выделяется или поглощается количество тепла, пропорциональное $\Delta\theta$. Пусть

$$\Delta Q = \sigma_{\theta(A)}\Delta\theta. \qquad (11)$$

$\sigma_{\theta(A)}$ называется коэффициентом Томсона для металла A при температуре θ.



Р и с. 4. Эффект Томсона.

Один и тот же металлический проводник A присоединен к концам источника тока. Если температура в цепи не одинакова, то происходит выделение или поглощение теплоты (независимо от эффекта Джоуля).

Связь между коэффициентом эффекта Томсона σ и законом изменения т. э. д. с. в зависимости от температуры. Рассмотрим термопару A/B, один спай которой находится при температуре T, а другой—при $T + dT$. Возникшая т. э. д. с. равна dE. Когда в цепи проходит единица положительного количества электричества, то работа, затраченная в форме теплоты во всей цепи, равна dE.

Если бы имел место только эффект Пельтье, то в спаях отмечались бы лишь тепловые эффекты P и $-(P+dP)$, т. е. можно было бы записать

$$P-(P+dP)=dE.$$

Но это не согласуется с опытом. Вот почему Томсон пришел к мысли, что одно только наличие градиента температур в проводниках A и B должно привести к дополнительному выделению (или поглощению) теплоты. Пренебрегая эффектом Джоуля, который является величиной второго порядка в $\frac{dE^2}{R}$, имеем

$$P-(P+dP)+(\sigma_B-\sigma_A)\,dT=dE,$$

или

$$\sigma_B-\sigma_A=\frac{dE}{dT}+\frac{dP}{dT}. \qquad (12)$$

Используя уравнение (10), находим

$$\frac{dE}{dT}=-\frac{P}{T}.$$

После дифференцирования получаем

$$-\frac{dP}{dT}=\frac{dE}{dT}+T\frac{d^2E}{dT^2}.$$

Подставляя последовательно в уравнение (12) рассчитанные значения производных $\frac{dE}{dT}$ и $\frac{dP}{dT}$, получаем два соотношения:

$$\sigma_B-\sigma_A=\frac{dP}{dT}-\frac{P}{T} \qquad (13)$$

и

$$\sigma_B-\sigma_A=-T\frac{d^2E}{dT^2}; \qquad (14)$$

Чтобы получить при помощи последней формулы коэффициент σ_A эффекта Томсона для металла A, нужно, очевидно, знать величину коэффициента для эталонного металла B. В качестве эталона выбирают свинец, так как коэффициент эффекта Томсона для свинца принят равным нулю.

В этом случае формулу (14) можно записать в виде

$$\sigma_A=T\frac{d^2E}{dT^2}.$$

П р и м е р. Дана т. э. д. с. (в микровольтах) термопары железо/свинец

$$E^{\theta}_{0(\mathrm{Fe/Pb})}=16{,}65\theta-0{,}029\theta^2.$$

Необходимо рассчитать коэффициент эффекта Томсона при 27° С (300° К):

$$\sigma_{27^\circ(\mathrm{Fe})}=\frac{300\cdot(-5{,}81)}{4{,}18\cdot10^7}=-0{,}000041.$$

Это означает, что электромагнитная единица CGS положительного электричества поглощает $0{,}41\cdot10^{-4}$ *кал* при прохождении через один отрезок железного проводника, находящийся при 27°, к другому отрезку, находящемуся при 28°.

Этот эффект, как видим, мал по сравнению с соответствующим эффектом Пельтье.

Примечание. Применение термодинамики необратимых процессов к термоэлектрическим эффектам. Термодинамика необратимых процессов основана на двух основных концепциях: на «возникновении энтропии» и на «соотношениях взаимности» Онзагера.

а) *Возникновение энтропии.* Изменение энтропии dS системы в течение времени dt может быть разложено на две части: одна из них d_eS представляет изменение энтропии, вызванное теплообменом с внешней средой; вторая часть d_iS представляет увеличение энтропии, вызванное необратимыми процессами внутри системы:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt}. \qquad (15)$$

Последний член в выражении (15) определяет скорость возникновения энтропии. Им измеряется необратимость процесса; он либо положителен, либо в предельном случае равен нулю.

б) *Соотношения Онзагера.* Возникновение энтропии может быть представлено в виде суммы произведений обобщенных потоков J_i и сил X_i следующим образом:

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_i J_i X_i.$$

Потоками J_i могут быть тепловые потоки, диффузионные потоки, электрические токи, а соответствующими силами X_i являются градиенты температур, градиенты концентрации, электродвижущие силы и т. д.

Между потоками и силами существуют линейные соотношения типа

$$J_i = \sum_K L_{iK} X_K,$$

которые называются феноменологическими уравнениями.

Онзагером (1931, 1932) было доказано, что феноменологические коэффициенты L_{iK} симметричны: $L_{iK} = L_{Ki}$.

Эти соотношения взаимности Онзагера и представляют выражение основных физических законов, которые мы применим к термоэлектрическим явлениям.

Рассмотрим систему, образованную двумя калориметрическими сосудами с соответствующими температурами T и $T + dT$. Калориметры соединены термопарой A/B, спаи которой находятся в совершенном тепловом контакте с сосудами.

В цепи возникает термоэлектродвижущая сила E.

Предположим, что в течение определенного интервала времени dt термопарой перенесено количество энергии dU от сосуда с температурой T к сосуду, который находится при температуре $T + dT$, в то же самое время, в которое по цепи протекает количество электричества dq (эффект Пельтье).

Работа, сообщаемая системой при прохождении количества электричества dq по цепи, равна $-dE\,dq$; эта работа целиком превращается в теплоту.

Изменения энтропии системы равны, следовательно,

$-\frac{dU}{T}$ для резервуара с температурой T;

$+\frac{dU}{T+dT}$ для резервуара с температурой $T + dT$;

$-\frac{dE\,dq}{T}$ для цепи термопары.

Общее изменение энтропии равно

$$dS = -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T+dT} - \frac{dEdq}{T} = -dU\frac{dT}{T^2} - dq\frac{dE}{T}$$

и

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dU}{dt}\left(\frac{dT}{T^2}\right) - \frac{dq}{dt}\left(\frac{dE}{T}\right). \tag{16}$$

Окончательно выражение для $\frac{dS}{dt}$ можно представить в виде произведения потока и силы:

поток энергии $\frac{dU}{dt} = W$; поток электричества $\frac{dq}{dt} = i$;

тепловая сила $-\frac{dT}{T^2}$; электрическая сила $-\frac{dE}{T}$.

Можно, следовательно, записать соотношения в форме

$$i = -L_{11}\frac{dE}{T} - L_{12}\frac{dT}{T^2},$$

$$W = -L_{21}\frac{dE}{T} - L_{22}\frac{dT}{T^2},$$

а, по Онзагеру, $L_{12} = L_{21}$.

1) Стационарное состояние. Разность dT поддерживается постоянной, но электрическая цепь открыта, и ток по ней не проходит ($i = 0$).

Отсюда следует, что

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}\frac{1}{T}. \tag{17}$$

Эта формула дает зависимость термоэлектродвижущей силы от разности температур (эффект Зеебека).

2. Изотермическое состояние $dT = 0$. Мы можем записать

$$\frac{W}{i} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \frac{L_{12}}{L_{11}} = P, \tag{18}$$

где P — коэффициент эффекта Пельтье ($W = Pi$). Из уравнений (17) и (18) получаем

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{P}{T},$$

а это и есть соотношение (10), связывающее эффект Пельтье с эффектом Зеебека.

ГЛАВА

II

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ

Методы, в которых применяются термопары, предназначенные для измерений разностей температур между оболочкой калориметра и термостатом или между двумя калориметрическими оболочками (так называемые компенсационные методы с двойными калориметрами), обычно связаны с существенными ошибками и потому нами не рекомендуются.

Мы показываем, что термопары являются совершенным инструментом для измерения потоков тепла. Следует, однако, располагать термопары равномерно вокруг калориметрической оболочки таким образом, чтобы вся ее поверхность была покрыта спаями. В этих условиях электродвижущая сила, возникающая в термобатарее, пропорциональна общему тепловому потоку, исходящему от калориметрической оболочки, каково бы ни было распределение температур на ее поверхности или внутри нее.

I. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОПАР

Термобатарея из достаточно большого количества термопар (см. гл. IX), соединенная с чувствительным гальванометром, позволяет обнаруживать очень малые разности температур.

Допустим, например, что термобатарея, образованная 200 спаями железо — константан, расположенными последовательно, соединена с гальванометром, чувствительность которого позволяет получить отклонение в 1 *мм* на шкале, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца гальванометра, при токе $2 \cdot 10^{-10}$ *а*.

Предположим, что общее сопротивление цепи $R = 100$ *ом*. Если ε — температурный коэффициент т. э. д. с. термопары железо—константан равен $50 \cdot 10^{-6}$ *в/град*, то т. э. д. с. батареи равна $50 \cdot 10^{-6} \cdot 200 = 10^{-2}$ *в/град*.

При разности температур 1° между спаями сила тока $i = (E/R) = 10^{-4}$ *а*.

Если шкала гальванометра помещена на расстоянии 2 *м* от зеркальца, то можно обнаружить разность температур в одну миллионную долю градуса при отклонении зайчика на 1 *мм*. Однако такая чувствительность,

вообще говоря, будет лишь кажущейся, если прибор, предназначенный для подобных измерений, сконструирован без учета изложенных ниже соображений.

Предполагается:

а) что температура вблизи спаев определяется с одной и той же точностью в ходе опыта, т. е. что она не подвергается влиянию паразитных потоков тепла, которых в действительности невозможно избежать;

б) что гальванометрическая цепь не чувствительна к изменениям температуры.

Но, если даже эти идеальные условия осуществлены, температура спая обычно не равна температуре того участка калориметра, с которым спай находится в тепловом контакте, так как их разделяет слой электрического изолятора (последний в то же время является и термическим изолятором) и, наконец, потому, что спаянные проволоки обладают определенной теплопроводностью.

Кроме того, необходимо отдавать себе отчет, насколько трудно использовать высокую чувствительность термобатарей при измерении температуры с точностью, соответствующей этой чувствительности; такие измерения редко бывают надежными. В точной микрокалориметрии следует, таким образом, избегать измерений температур.

Рассмотрим теперь более подробно те затруднения, о которых мы только что вкратце упомянули.

а) **Температура в калориметрическом сосуде (предполагается, что он находится в тепловом равновесии) вообще неоднородна и меняется в каждой точке с течением времени.** Чтобы удостовериться в этом, достаточно перемещать в сосуде термоэлектрический зонд, соединенный с гальванометром, или наблюдать за показаниями этого зонда, когда он укреплен в одной точке. Можно быстро убедиться, что надежность измерений до одной миллионной градуса требует соблюдения многочисленных и очень тонких предосторожностей.

Тепловые возмущения происходят то извне (потоки воздуха, случайное внесение тепла), то изнутри калориметрического сосуда (испарение жидкостей, механическое трение, вибрации и т. п.). Не всегда легко открыть причины этих возмущений и полностью от них избавиться.

Обычно жидкости, содержащиеся в калориметрических сосудах, с целью выравнивания температуры подвергают механическому или пневматическому размешиванию. С нашей точки зрения, целесообразно исключить это размешивание, если только оно не является абсолютно необходимым по другим причинам (например, для устранения седиментации твердых продуктов, суспендированных в жидкости). Размешивание вызывает выделение теплоты, трудно поддающееся оценке, часто нерегулярное и иногда более значительное, чем изучаемый тепловой эффект.

В наших калориметрических опытах мы всегда исключали этот процесс, когда он не являлся необходимым. Правда, в некоторых случаях мы предусматривали системы размешивания, но такие, которые обеспечивают относительно малое тепловыделение; к тому же это тепловыделение компенсировалось эффектом Пельтье или дифференциальным методом.

б) **Цепь, соединяющая термопары с гальванометром, может быть источником паразитных термоэлектрических эффектов.** Экспериментаторы, пользующиеся чувствительными термоэлектрическими батареями, часто испытывают затруднения в связи с паразитными токами, происхождение которых не всегда может быть установлено. Как только всю цепь помещают в изотермическое пространство, эти токи обычно исчезают; они ослабляют-

ся, если гальванометр и проводники, соединяющие его с термопарами, защитить тепловой изоляцией.

Паразитные токи возникают вследствие негомогенности соединительных проводников. Металл состоит из кристаллов и аморфных частиц, величина и распределение которых могут быть самыми различными; кроме того, их структура может подвергаться влиянию механических или термических воздействий. Коэффициенты т. э. д. с. различных участков проводников различны, и, когда нагревают один из участков, появляется электродвижущая сила.

Показателен в этом отношении следующий опыт. Соединим оба конца гальванометра металлической, предположительно гомогенной, проволокой (например, медной или серебряной). Гальванометр термически хорошо изолирован. Если поместить вблизи проволоки нагретое тело, будет наблюдаться появление тока то в одном направлении, то в другом в зависимости от нагреваемого участка проволоки. Запись гальванометрических отклонений при одинаковом нагреве различных точек проволоки дает хорошо воспроизводимый график термоэлектродвижущей силы.

Опыт показывает, что электродвижущие силы, полученные таким образом для некоторых металлов, таких, как цинк, относительно велики, но практически равны нулю для свинца.

Если подвергнуть какой-либо участок проволоки механическому воздействию (например, скручиванию) или нагреванию до красного каления, то спустя длительный период времени можно наблюдать токи противоположных направлений в зависимости от того, в каком участке проволоки производилось нагревание и каким было предварительное механическое или тепловое воздействие.

в) Температура спая не соответствует тому участку сосуда, к которому прикреплен спай. 1. Предположим, что надо измерить температуру металлической стенки. В стенке выдалбливают небольшую полость и помещают в нее один из спаев термопары, в то время как другой спай погружается, например, в тающий лед. Конечно, проволоку необходимо изолировать электрически от металлической стенки; изолятор же представляет собой и термическое сопротивление, которое создает разность температур между металлической стенкой и спаем. Защитный колпачок термопары, погруженный в жидкость, также способствует снижению измеряемой разности температур.

2. Металлическая проволока — хороший проводник тепла, и в зависимости от ее теплопроводности более или менее быстро происходит диффузия теплоты, поступающей в спаи. Эта причина, как и первая, приводит к тому, что измеряемая разность температур оказывается всегда меньше действительной.

Подобное явление особенно заметно при измерении высоких температур, например температуры пламени. В этом случае нужно учитывать еще и понижение температуры горячего спая вследствие излучения. Можно получить значительные разности температур (до нескольких сотен градусов) между температурой пламени и действительной температурой спая, который помещен в это пламя.

Несомненно, можно точно проконтролировать равенство двух температур при помощи термопары, но при условии, что спаи расположены в идентичных условиях.

Приведенные выше соображения показывают, почему с помощью термоэлектрических батарей, употребляемых нами в микрокалориметрии, мы измеряем не температуры, а исключительно тепловые потоки.

II. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОПАР

Рассмотрим сначала наиболее простой случай, в котором поток выделяемой теплоты является постоянным. Подобный поток исходит, например, от радиоактивного источника с большим периодом полураспада, например от радия, находящегося в равновесии со своими продуктами распада.

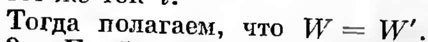
Многочисленные исследователи пользуются для измерения такого постоянного теплового потока двумя способами, основанными на применении либо одной-единственной термопары, либо небольшого числа термопар.

1. **Прибор имеет один калориметрический сосуд.** Один из спаев термопары помещается в какой-либо точке стенки калориметрического сосуда или внутри него, другой спай поддерживается при постоянной температуре T_0.

Введем в сосуд источник теплоты, дающий постоянную тепловую мощность W. Сосуд нагревается, но тепловые потери, которые возрастают в процессе нагревания, делаются наконец равными W. С этого момента отмечается стационарное равновесное состояние. В цепи термопары проходит ток i.

Чтобы определить W, проводят калибровку, заменяя вышеуказанный источник теплоты на электросопротивление, через которое пропускают ток, дающий благодаря эффекту Джоуля такую мощность W', чтобы при вновь достигнутом состоянии равновесия через цепь термопары проходил тот же ток i.

Рис. 5. Измерение теплового потока, выделяемого радиоактивным веществом, помещенным в калориметр (измерение производится посредством одной термопары).



Тогда полагаем, что $W = W'$.

2. **Прибор имеет два одинаковых сдвоенных калориметрических сосуда (двойные калориметры).** Некоторые авторы изменили описанное выше устройство, употребив два одинаковых калориметрических сосуда (двойные калориметры) вместо одного. В один из них вводят изучаемый источник теплоты, а в другой — нагревательное электросопротивление. Термопара соединяет две соответственные точки обоих сосудов. Эффект Джоуля регулируют таким образом, чтобы поддерживать зайчик гальванометра на нуле.

Считают, что в этот момент тепловые мощности в обоих сосудах равны.

Такое устройство употреблялось часто (П. Кюри, Лаборд, 1903; Бейнс-Джонс, 1929; Кон, Кистяковский, Робертс, 1940; Гукер, Пикар, Р. Планк, 1916; Ланге, Месснер, 1927).

Авторов вышеописанных методов можно упрекнуть в том, что они считают распределение температур в калориметрических сосудах одинаковым как в том случае, когда мощность W достигается благодаря эффекту Джоуля, так и в случае, когда тепловая мощность поступает от какого-либо иного источника.

Опыт показывает, что распределение температур внутри сосуда и на его стенках заметно меняется в зависимости от положения источника теплоты и его размеров. Например, нагревательное электросопротивление, погру-

женное в жидкость, вызывает вследствие конвекции перемещение теплой жидкости кверху; проволоки, подводящие ток, уводят часть теплоты из калориметра; электрические изоляторы являются также и изоляторами термическими и т. д.

С другой стороны, вполне очевидно, что тепловой поток, проходящий через стенки, не будет иметь одинакового распределения в случае химической реакции, происходящей внутри гомогенной жидкости, и в случае явления, локализованного в каком-либо участке, как это имеет место, например, при выделении теплоты радиоактивными веществами.

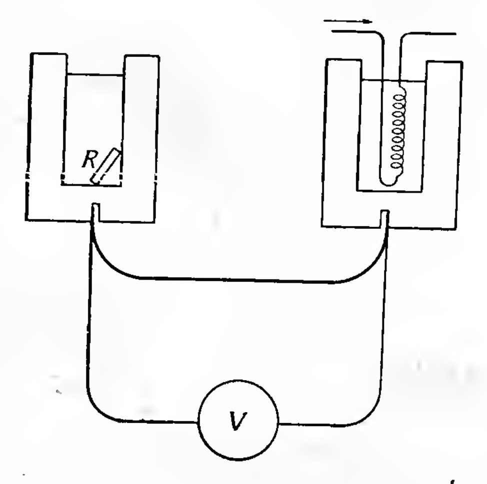


Рис. 6. Метод компенсации при употреблении двойных калориметров.

Даже если рядом искусственных приемов создать одинаковое распределение температур в одном частном случае, то оно не будет гарантировано в другом калориметрическом измерении, отличающемся от первого; это обстоятельство вносит большие затруднения при работе с одним калориметром.

Делаются попытки устранить различия, касающиеся передачи теплоты в двойных калориметрах, путем размешивания содержащихся в них жидкостей.

Но размешивание всегда несовершенно, вследствие чего очень трудно обеспечить равенство наблюдаемых тепловых эффектов, так как вообще очень различно содержимое сдвоенных сосудов, различно и механическое трение в них.

Итак, нам представляется, что употребление одной термопары или слишком малого числа термопар вообще не обеспечивает правильного измерения тепловых потоков.

Чтобы избежать указанных выше неудобств, можно предложить два решения.

1. Полностью окружить калориметрический сосуд толстым слоем металла, хорошо проводящего тепло, в котором температура может быстро выравниваться. Так поступают исследователи при измерении теплоты, выделяющейся в процессе распада радия, окружая радиоактивное вещество толстой свинцовой сферической оболочкой (И. Злотовский, 1934, 1935, 1941). Показания термопары делаются тогда фактически не зависящими от места стенки, с которым спай контактирует. Но этот метод имеет тот недостаток, что он значительно увеличивает теплоемкость калориметра и придает ему термическую инертность, а это заметно снижает применимость калориметра в качестве осциллографа.

2. Мы пришли к выводу о целесообразности применения следующего метода, который нам кажется наилучшим для правильного измерения общего теплового потока, возникающего в калориметрическом сосуде, независимо от распределения температур внутри калориметра и на его стенках.

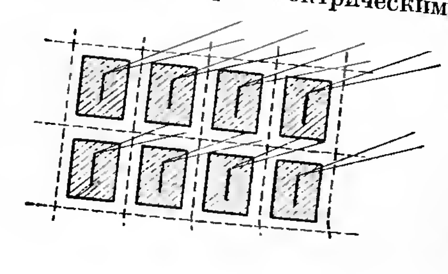
По причинам, которые будут изложены ниже и главная из которых — необходимость по возможности быстрее подвести тепло, выделившееся в калориметрическом сосуде, к его стенкам, мы придали калориметру форму цилиндра с вертикальной осью и с малым диаметром по отношению к его

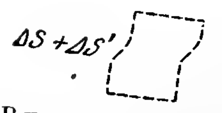
высоте. В дальнейшем мы будем называть этот сосуд калориметрической камерой.

Стенки калориметрической камеры будем называть внутренней оболочкой. Предположим, что температура внешней оболочки θ_e постоянна.

Рассмотрим термоэлектрическую батарею, связывающую стенки калориметрической камеры с внешней оболочкой.

Предположим также, что калориметрическая камера целиком покрыта одинаковыми термоэлектрическими спаями, расположенными очень правильно на маленьких прямоугольных пластинках. Интервалы между спаями одинаковы и, насколько возможно, малы. Изготовленная таким образом термоэлектрическая батарея содержит большое число одинаковых термоэлементов, обладающих одной и той же теплопроводностью (см. рис. 7).





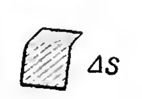


Рис. 7. Термоспаи, прикрепленные к стенке калориметрической камеры. ΔS — поверхность, занятая спаем; $\Delta S'$ — непокрытая поверхность, соответствующая этому спаю.

Пусть ΔS — *поверхность прямоугольной* серебряной пластинки, занятая одним спаем, контактирующим со стенкой камеры. Так как эта поверхность достаточно мала, предполагаем, что температура во всех ее точках одинакова.

Каждому спаю вокруг ΔS соответствует часть поверхности $\Delta S'$, не покрытая серебряной пластинкой. Значения ΔS и $\Delta S'$ соответственно одни и те же для всех рассматриваемых спаев.

Пусть $\Delta \Phi_j$ — тепловой поток, проходящий через $\Delta S + \Delta S'$, соответствующий данному термоэлектрическому спаю j. Через ΔS проходит поток $\lambda \Delta \Phi_j$ и через $\Delta S'$ — поток $(1-\lambda)\Delta \Phi_j$.

Можно допустить, что λ не зависит от значения $\Delta \Phi_j$. Действительно, поток $\Delta \Phi_j$ распределен между двумя разветвлениями, представленными площадями ΔS и $\Delta S'$, которым соответствуют определенные термические сопротивления. Последние не зависят от рассматриваемого спая, так как термопары идентичны и расположены одинаково вокруг камеры.

Здесь можно провести сравнение с током, распределенным по двум разветвлениям; отношение сил токов в разветвлениях не зависит от силы основного тока.

Общий тепловой поток, проходящий по проволокам термопар, образующих термобатарею, будет, следовательно, равен

$$\sum_n \lambda \Delta \Phi_j = \lambda \sum_n \Delta \Phi_j = \lambda \Phi. \qquad (1)$$

Обозначим через θ_j температуру серебряной пластинки, несущей спай термопары и контактирующей с калориметрической камерой, и через θ_e температуру спаев, находящихся во внешней оболочке. (Предполагаем, что θ_e везде одна и та же.)

Тепловой поток $\lambda \Delta \Phi_j$, протекающий (в постоянном режиме) по обеим проволочкам термопары, может быть выражен как функция теплопровод-

ности C обеих проволок и разности температур $\theta_j - \theta_e$ между спаями:

$$\lambda\Delta\Phi_j = C(\theta_j - \theta_e). \qquad (2)$$

Отсюда

$$\sum_n \lambda\Delta\Phi_j = \lambda\Phi = C\sum_n (\theta_j - \theta_e),$$

или

$$\Phi = \frac{C}{\lambda}\sum_n (\theta_j - \theta_e). \qquad (3)$$

С другой стороны, электродвижущая сила E_j, которая появляется в каждой термопаре, равна

$$E_j = \varepsilon(\theta_j - \theta_e), \qquad (4)$$

где ε — т. э. д. с. на 1° одного термоэлемента.

Так как все элементы соединены последовательно, то для общей термоэлектродвижущей силы n спаев, образующих батарею, имеем

$$E = \sum_n E_j = \varepsilon\sum_n (\theta_j - \theta_e). \qquad (5)$$

Окончательно, сравнивая уравнения (3) и (5), находим

$$E = \frac{\varepsilon\lambda}{C}\Phi. \qquad (6)$$

Таким образом, термоэлектродвижущая сила термоэлектрической батареи прямо пропорциональна тепловому потоку, исходящему от камеры, каково бы ни было распределение температур на поверхности камеры или внутри нее.

Этот вывод имеет очень большое значение, так как он позволяет не заниматься больше вопросом о распределении температур внутри калориметрической камеры.

Термобатарея автоматически суммирует все элементарные тепловые потоки, а запись тока, производимого термоэлектрической батареей, соответствует с точностью до постоянной величины тепловому потоку, исходящему от камеры.

К сожалению, очень трудно покрыть целиком поверхность камеры спаями термопар, так как через верхнюю часть камеры должны быть пропущены стержни, предназначенные для приведения в действие системы и служащие либо для введения в химическую реакцию различных жидких или твердых веществ, либо для регулирования кранами во время опытов по адсорбции и т. д. Поэтому верхняя часть камеры, не покрытая спаями, должна быть термически изолирована посредством пробки, изготовленной из соответствующего материала, и она должна представлять только малую долю от общей поверхности камеры.

Таким образом, в камере, сечение которой равно 1 *см*^{2} и высота 7 *см*, остается менее 4% поверхности, не покрытой термоэлектрическими спаями в верхней ее части. Если камера закрыта при помощи хорошего теплового изолятора (например, корковой пробкой), то практически поток тепла целиком пройдет через ту область, где находятся термопары (особенно если камера сделана из металла, хорошо проводящего тепло).

В правильно сконструированном калориметре отклонение зайчика гальванометра при тепловом равновесии должно зависеть только от тепло-

вого потока, исходящего от калориметрической камеры, но не от ее содержимого. Содержимое камеры оказывает влияние только на продолжительность установления состояния равновесия, т. е. оно участвует только в переменном режиме, когда действующими факторами являются теплоемкости и теплопроводности содержимого камеры. Изучение переходов от одного определенного состояния равновесия к другому позволяет измерять теплоемкость и теплопроводность, в то время как запись состояний равновесий позволяет измерять тепловые потоки.

Замечание. Соотношение (6) дает т. э. д. с. E, производимую детекторной термобатареей, как функцию теплового потока Φ, исходящего от калориметрической камеры; оно не включает числа спаев термобатареи, а содержит только ε т. э. д. с. на 1° и отношение λ/C, т. е. доли λ потока Φ, проходящего через проволоки термопар, к теплопроводности термопары C.

Эта формула показывает, что т. э. д. с. тем больше, чем меньше C и чем больше λ.

В самом деле, мы не должны забывать, что поток тепла Φ тем лучше отводится данным количеством проволок термопар (т. е. λ тем больше), чем большей теплопроводностью C обладают эти проволоки. Оба условия — большая величина λ и малая величина C — оказываются трудно совместимыми.

Лучший способ увеличить значение λ/C — это употребить возможно большее число термопар с тем, чтобы отвести бо́льшую часть потока Φ через проволоки термобатареи.

Наконец, когда т. э. д. с. E непосредственно отмечают при помощи регистрирующих потенциометров с электронным усилением (сопротивление цепи здесь может быть без всякого ущерба сильно увеличено), выгодно использовать детекторные термоэлектрические батареи, заключающие по возможности наибольшее число термоспаев.

В наиболее обычном случае, когда в цепи термоэлектрической батареи используют гальванометр, нужно учитывать, что электросопротивление увеличивается с числом термопарных элементов, помещенных последовательно в эту цепь. Расчет показывает, что максимальный ток получается для ограниченного числа термопар при определенных заданных размерах и природе проволок. Этот расчет будет приведен в гл. IX, посвященной рассмотрению чувствительности прибора.

ГЛАВА

III

ОПИСАНИЕ «МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА», ПОЗВОЛЯЮЩЕГО ПРОИЗВОДИТЬ КОМПЕНСАЦИЮ ЭФФЕКТАМИ ПЕЛЬТЬЕ И ДЖОУЛЯ. КОНСТРУКЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ

Микрокалориметрический элемент состоит из калориметрического сосуда в виде подвижной цилиндрической камеры и неподвижного патрона; поверхность последнего называем внутренней оболочкой. Патрон расположен в полости, стенки которой, называемые внешней оболочкой, находятся при постоянной температуре. Обе оболочки связаны двумя термоэлектрическими батареями.

Сначала дается описание первоначальной модели микрокалориметрического элемента, употреблявшегося Тианом; затем описываются наши новые модели.

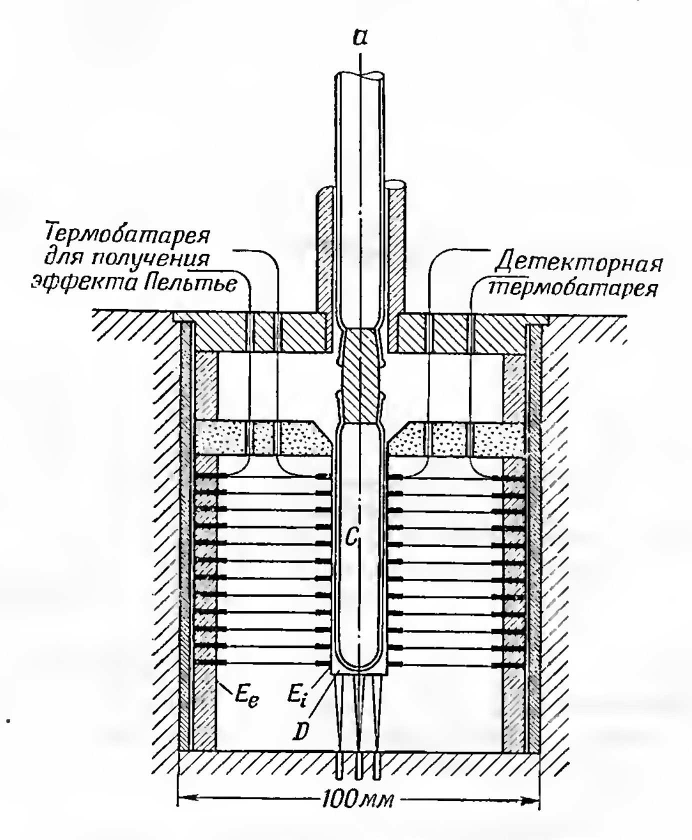
Микрокалориметрические элементы, сгруппированные по два (в дифференциальных или «аддитивных» схемах) или по четыре (в «аддитивно-дифференциальной» схеме), помещаются в одном общем металлическом блоке такой формы и размеров, чтобы в каждый момент была обеспечена идентичность в распределении температур сгруппированных элементов. Сам блок помещается в термостат.

Наконец, в этой главе отмечаются некоторые детали, касающиеся конструкции и монтажа термоэлектрических батарей.

I. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ «МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА»

Мы называем микрокалориметрическим элементом микрокалориметр, способный функционировать изолированно, но в целях удобства соединяемый нами с одним или несколькими другими такими же элементами. Соединение микрокалориметрических элементов делается с целью увеличения надежности ансамбля (в дифференциальной схеме) или с целью получения одновременно нескольких калориметрических результатов в ходе одного и того же опыта; например аддитивно-дифференциальная схема из четырех элементов позволяет параллельно следить как за тепловыделением во времени, вызванным адсорбцией жидкости твердым веществом, так и за соответствующим изменением веса этого твердого вещества (см. гл. XI, разд. V).

Действительно, микрокалориметрические элементы могут быть соединены и как элементы батарей, но они (микрокалориметрические элементы) независимы, взаимозаменяемы, и уже это свойство отличает наш дифференциальный микрокалориметр от тех, которые создавали некоторые исследователи, непосредственно соединявшие сдвоенные калориметрические сосуды многочисленными проволоками одной термоэлектрической батареи, что не допускает перехода к другим видам соединений.



Р и с. 8. — Микрокалориметрический элемент.

E_i — внутренння оболочка; E_e — внешняя оболочка; D — серебряный патрон; C — калориметрическая камера (стеклянная, омедненная с внешней поверхности, или металлическая).

Поскольку микрокалориметрический элемент может быть рассмотрен изолированно, естественно, что следует сначала изучить его отдельно. В принципе этот элемент соответствует сконструированному Тианом микрокалориметру, в котором может происходит компенсация эффектами Пельтье и Джоуля (Тиан, 1923, 1924, 1933). Мы долго пользовались микрокалориметром Тиана, а потом усовершенствовали его. Схематически устройство калориметра показано на рис. 8. Прибор имеет цилиндрическую камеру C (см. рис. 8), в которой происходит изучаемое тепловое явление. Камера помещена внутри окружающей ее оболочки с постоянной температурой; эту оболочку назовем внешней оболочкой.

По соображениям удобства камера должна быть подвижна, чтобы можно было приготовить ее для опыта вне калориметра, а потом легко по-

местить к началу опыта в неподвижный патрон D, в который камера входит с небольшим трением.

Внешнюю стенку патрона называем внутренней оболочкой.

Внутреннюю и внешнюю оболочки соединяют две термоэлектрические батареи. Вне этой связи через проволоки термопар обе оболочки должны быть термически изолированы возможно лучше.

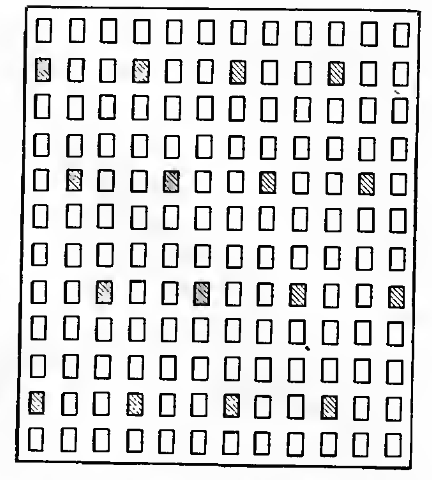


Рис. 8а. Развернутая внешняя по
Рис. 8а. Развернутая внешняя поверхность патрона, показывающая распределение внутренних спаев термопар. Заштрихованные прямоугольники представляют спаи малой батареи (16 спаев), светлые прямоугольники соответствуют большой батарее (128 спаев); всего 144 спая.

Одна из термобатарей (детекторная термобатарея) присоединена к гальванометру; электродвижущая сила, которую она производит, пропорциональна тепловому потоку, проходящему между обеими оболочками. Другая батарея присоединена к аккумуляторам через реостат и миллиамперметр; в эту цепь можно подавать ток надлежащей силы и направления, чтобы компенсировать эффектом Пельтье выделение тепла в калориметрической камере. Когда же тепловой эффект отрицателен (процесс протекает с поглощением тепла), компенсация производится эффектом Джоуля при помощи электрического сопротивления, погруженного в ка-

том Джоуля при помощи электрического сопротивления, погруженного в ка-

меру. Обе термобатареи имеют различное число термопар. Тиан употреблял 7 и 42 термопары железо — константан; мы часто применяли 16 и 128 термопар хромель — константан; в настоящее время в наших последних калориметрах-осциллографах мы используем 200 и 800 термопар хромель — константан. Коммутатор позволяет менять роли детектора или компенсатора обеих термобатарей с целью изменения чувствительности; коммутирование позволяет также соединить обе батареи последовательно и получить в таком случае батарею из 1000 спаев, как мы это и делаем в наших новейших калориметрах-осциллографах.

II. ВНУТРЕННЯЯ ОБОЛОЧКА

Мы пытались по возможности уменьшить термические сопротивления, которые препятствуют прохождению тепла изнутри камеры к термопарам, окружающим внутреннюю оболочку. Для получения хорошего прибора-осциллографа это наиболее важное условие. Чтобы осуществить его, мы придаем калориметрической камере форму цилиндра с вертикальной осью и малым (по сравнению с высотой) диаметром.

В приборе Тиана полезная часть, которая окружена термоспаями, имела сечение 1 $см^2$ и высоту 7 *см*; в настоящее время мы применяем камеры с сечением 2 $см^2$ и высотой 8 *см*.

Камеры, изготовленные из стекла дюр, должны быть тонкостенными (толщина стенок 0,2 *мм*); желательно, чтобы они были металлизованы с внешней полезной поверхности (посеребрены или омеднены). Мы чаще пользуемся камерами цельнометаллическими в их полезной части (из

платины или из нержавеющей стали). Камеры закрываются пробками, сделанными из материалов, плохо проводящих тепло (корковые пробки, пластмассовые или из стекла); продолжением калориметрической камеры служит трубка длиной около 50 *см*, выходящая наружу.

Неподвижный патрон D сделан из серебра с толщиной стенок 0,2 *мм*. На верхней части находится фланец, позволяющий при помощи слюдяных дисков, прикрепленных винтами, поддерживать его на фарфоровой пластинке, в центре которой просверлено отверстие для прохождения камер. Полученная таким образом система может быть подвержена легкой боковой деформации, необходимой, чтобы не разбить камеры в момент ее введения в серебряный патрон.

Боковая часть патрона покрыта листком слюды толщиной 0,01 *мм*, на которую приклеиваются спаи термобатарей. Такая толщина слюды гарантирует электрическую изоляцию и в то же время оказывает лишь слабое термическое сопротивление.

Средняя температура θ_i внутренней оболочки. Так как серебряный патрон обладает хорошей теплопроводностью, то его температура практически должна быть однородной. Нижеследующие рассуждения, однако, остаются в силе независимо от того, как распределены температуры на внутренней оболочке.

Когда мы будем говорить о температуре внутренней оболочки, то будем рассматривать среднюю кажущуюся температуру θ_i, которая соответствует электродвижущей силе детекторной термобатареи (эта электродвижущая сила определяется уравнением (5) гл. II):

$$E = \varepsilon \sum_n (\theta_j - \theta_e) = n\varepsilon(\theta_i - \theta_e). \qquad (1)$$

Каждому значению E соответствует определенное значение $\theta_i - \theta_e$, и если θ_e — постоянно, то средняя температура θ_i хорошо определяется.

Определение и значение коэффициента тепловых потерь *p*. Полагаем, что

$$\Phi = p(\theta_i - \theta_e), \qquad (2)$$

где коэффициент p — константа, наиболее важная характеристика прибора. Она представляет собой общий поток тепла, теряемый калориметрической камерой при разности температур между внутренней и внешней оболочками, равной 1°; p измеряется в *кал·сек*$^{-1}$·*град*$^{-1}$.

Комбинируя уравнение (2) с уравнением (6) гл. II, получаем:

$$E = p(\theta_i - \theta_e)\frac{\varepsilon\lambda}{C}.$$

Сочетание с уравнением (1) дает

$$p = \frac{nC}{\lambda}. \qquad (3)$$

Измерение p легко производится калибровкой, как это показано в гл. VII. Зная коэффициент потери p и число спаев n, можно определить значение отношения λ/C, которое мы рассматривали в предыдущей главе.

III. ВНЕШНЯЯ ОБОЛОЧКА

а) **Прибор Тиана.** В приборе Тиана внешняя оболочка содержала 5 *л* воды в медном сосуде с двойными стенками. Этот сосуд играл роль термо-

статированной оболочки. Заключенный в герметичный кожух, калориметр помещался в грунт подвала на глубине 7 *м*. Рис. 9 показывает разрез этого калориметра в грунте.

Термобатареи соединены как с гальванометром и ключом-коммутатором, помещенными в хорошо закрытом корпусе, так и с источником тока,

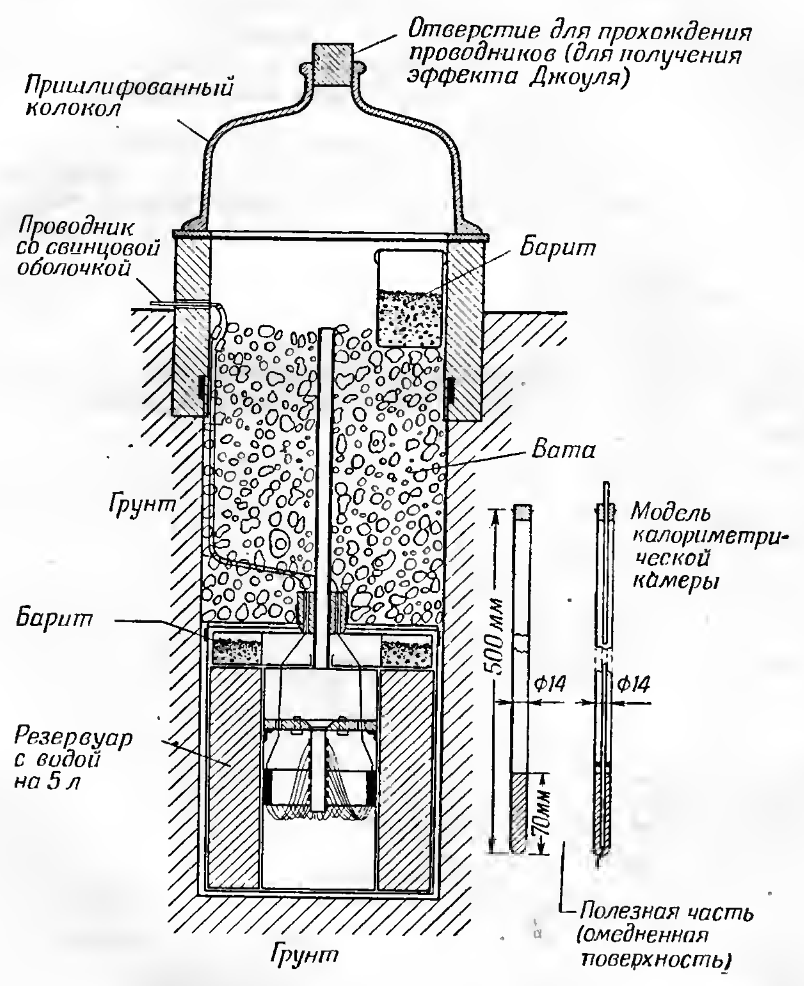


Рис. 9. Микрокалориметр Тиана, помещенный в грунт подвала.

создающим эффект Пельтье. Соединительные провода имеют свинцовые защитные оболочки. Воздух, соприкасающийся с приборами, высушивался (для калориметров применялся барит, а для гальванометров—серная кислота).

Весь комплекс (калориметр — гальванометр — коммутатор) находился в изолированной лаборатории. Фотозапись производилась в соседнем помещении; падающий свет после отражения зеркальцем гальванометра проходил через стекло, вделанное в смежной стене. Управление ключом-коммутатором производилось через стенку, и таким образом манипулировать можно было вне калориметрической комнаты.

Само собой очевидно, что прибор мог функционировать только при температуре подвала (около 17°). Эта температура была не столь устойчивой, чтобы можно было полностью использовать чувствительность калориметра, хотя изменения температуры внутри калориметра были в пределах только 0,01° в сутки.

б) **Усовершенствования внешней оболочки, внесенные в прибор Тиана.** Мы весьма успешно работали с прибором Тиана в течение нескольких лет. На протяжении последних 20 лет мы старались совершенствовать прибор, в первую очередь улучшая его надежность, чувствительность, точность, а также удобство в обращении.

Учитывая прежде всего последнюю из поставленных задач, мы решили освободиться сначала от необходимости работать в сырых подвалах и особенно при одной и той же температуре (температуре подвала около 17°), заменив грунт, служивший в качестве внешней оболочки, точными термостатами.

1) *Точные термостаты. Работа в помещениях при определенной температуре и влажности.* В настоящее время мы используем термостаты с несколькими оболочками, которые гарантируют постоянство температуры до 0,001° в медном или алюминиевом блоке, находящемся внутри термостата; в самом же металлическом блоке смонтированы и микрокалориметрические элементы.

Термостаты имеют внутреннюю алюминиевую очень толстую оболочку (толщиной 3 *см*). Назначение такой массивной оболочки, окружающей центральный металлический блок,— выравнить температуру вокруг блока и служить ему тепловым экраном.

Затем следует серия из 5—10 концентрических оболочек, изготовленных из хорошо проводящих материалов (меди или алюминия); между оболочками имеются прослойки воздуха или теплового изолятора толщиной в несколько миллиметров. Эти оболочки предназначались вначале для ослабления температурных колебаний, вызываемых системой терморегулирования, но в настоящее время мы применяем дифференциальную схему, которая требует главным образом одновременного равенства температур обоих калориметрических элементов, а абсолютный уровень температуры может без ущерба для дела немного меняться с течением времени. В этих условиях большое число оболочек служит в основном для выравнивания температуры вокруг центрального металлического блока. Мы увидим (см. гл. IV, разд. III), как это достигается и как можно при целесообразном расположении центрального блока и оболочек получить одинаковое тепловое распределение в обоих калориметрических элементах, смонтированных по дифференциальной схеме (см. рис. 12).

Система терморегулирования классическая. Она включает электрический нагрев на второй с внешней стороны оболочке. Этот нагрев получается частично при непрерывном прохождении тока постоянной силы и частично при прохождении тока, прерываемого ртутным терморегулятором. На рис. 10 схематически показано устройство терморегулятора. Контактный ртутный термометр помещен в цепь электронного реле, которое включает и выключает нагревательную цепь.

Капилляр ртутного терморегулятора не должен быть слишком тонким, а контактирующая вольфрамовая игла должна располагаться точно по оси капилляра, чтобы касание происходило в центре поверхности ртутного мениска.

Мощность нагрева регулируется таким образом, чтобы время нагрева и время перерыва было одинаковым и по возможности кратким (в пределах,

например, 1 *мин*). Мы помещаем резервуар терморегулятора с ртутным контактом в чехол из меди или алюминия, прикрепленный к внутренней поверхности экрана, вокруг которого намотано нагревательное сопротивление, чтобы свести до минимума термическое сопротивление между нагревательной проволокой и резервуаром.

Мы употребляли также системы с непрерывным нагревом, в которых тепловая мощность регулировалась по разбалансу моста Уитстона, питаемого переменным током. Сопротивление одного из плеч моста, меняющееся с температурой, служило вместо ртутного терморегулятора, а другие

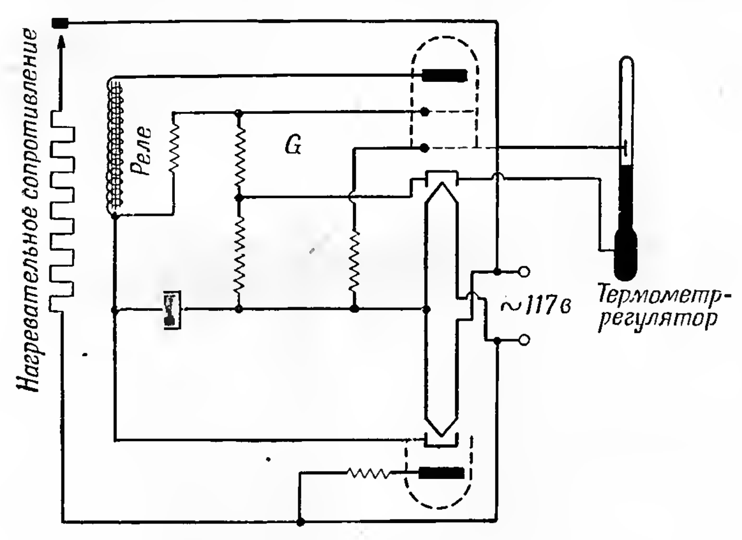


Рис. 10. Устройство ртутного терморегулятора с электронным реле.

(константановые) помещались вне калориметра. Ток разбаланса, усиленный электронным усилителем, подавался затем через фазосдвигающее устройство на тиратрон, который регулировал ток нагревателя термостата.

В настоящее время мы используем эту систему регулирования исключительно как добавление к обыкновенному регулированию с ртутным контактным термометром и электронным реле. Правда, она требует тонкой регулировки, на которой мы, однако, не настаиваем, так как один только терморегулятор с ртутным контактом дает нам с нашими дифференциальными приборами, практически нечувствительными к колебаниям температуры, совершенно линейные записи экспериментального нуля; такая система очень удобна благодаря своей простоте и замечательной стабильности.

Точный термостат может функционировать надлежащим образом только в том случае, если он сам помещен в комнату с достаточно постоянной температурой.

Наши калориметры установлены в большой комнате (100 *м*³), в которой циркулирует сверху вниз ток пульсирующего воздуха с дебитом 500 *л* в секунду. Этот воздух кондиционируется по температуре и влажности; температурные нарушения, вносимые присутствием одного человека, не превышают 0,05° (температура отмечается по выходе воздуха из помещения), а влажность воздуха заметно не изменяется.

В такой установке температура внутри термостатов сохраняется постоянной с точностью приблизительно до 0,001°. Дифференциальная

система позволяет в этих условиях обнаруживать с надежностью разности температуры между рабочей камерой и камерой-свидетелем в пределах 10^{-6} градуса.

2) *Устранение термоэлектродвижущих паразитных сил в приборах для средних и низких температур.* В гл. II отмечалось, что не существует

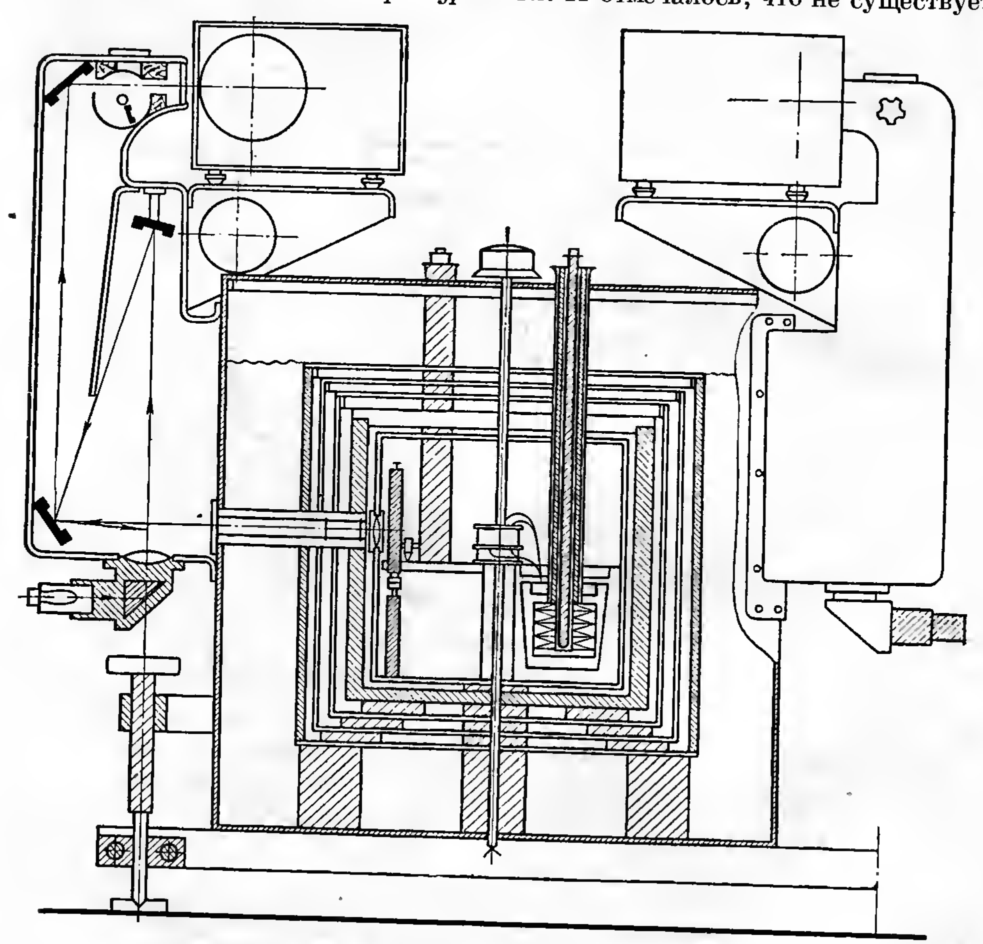


Рис. 11. Микрокалориметрический блок, помещенный в термостат.

проводниковых проволок, вполне гомогенных с термоэлектрической точки зрения, и что для устранения паразитных электродвижущих сил нужно поместить всю цепь в изотермическую оболочку. С этой же целью мы используем и центральный блок микрокалориметра. Все термоэлектрические цепи (кроме создающей эффект Пельтье), а также гальванометр и ключи-коммутаторы помещают в изотермическом пространстве. Через боковое отверстие, закрытое несколькими стеклами, проходит падающий пучок света, отражаемый потом зеркальцем гальванометра. Коммутаторы имеют внешнее управление при помощи термически изолированных стержней.

Такое устройство позволило заметно увеличить надежность показаний наших приборов.

3) *Микрокалориметры для низких и высоких температур.* Низкие температуры. Мы располагаем прибором, снабженным двойными

внешними стенками, охлаждающимися благодаря циркуляции соответствующей жидкости. Нагревательное электросопротивление и терморегулирующее устройство позволяют тонко регулировать температуру до значения, несколько повышенного по сравнению с температурой охлаждающей стенки.

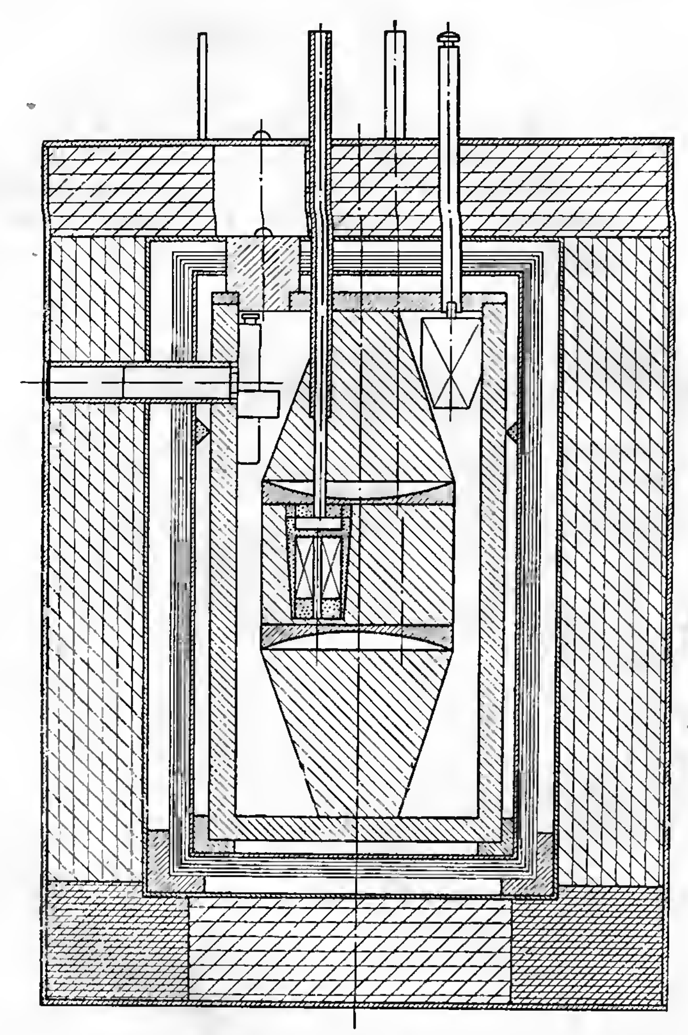


Рис. 12. Микрокалориметрический прибор, снабженный конусами, выравнивающими тепловые потоки.

Чтобы исключить возможность конденсации паров воды, мы делали калориметрический прибор газонепроницаемым, а внутрь него помещали осушающие вещества.

Высокие температуры. Мы конструировали приборы, функционирующие до 1000°. В этом случае блок и оболочки изготавливаются из жаропрочной нержавеющей стали.

Термобатареи готовятся из термопар платина — платинородий. Тепловые изоляторы делаются из прокаленной окиси магния и плавленой окиси алюминия, а калориметрические камеры — из платины.

Конструкция приборов в общем такая же, как и для средних температур. Мы, однако, уменьшили количество термостатирующих оболочек до двух, но всегда в наших микрокалориметрах мы конструировали конусы, выравнивающие тепловые потоки. Эти детали описаны в гл. IV.

IV. КОНСТРУКЦИЯ И МОНТАЖ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ

Мы уже указывали, что крайне необходимо распределить однородно на поверхности патрона, в котором помещается калориметрическая камера, одинаковые спаи термопар так, чтобы сделать равными коэффициенты тепловой потери $p_j = \frac{\Delta\Phi_j}{\theta_j - \theta_e}$, относящиеся к каждому спаю; равными должны быть и отношения λ теплового потока, отводимого батареями от одной термопары, к общему потоку, исходящему от соответствующей этой термопаре области.

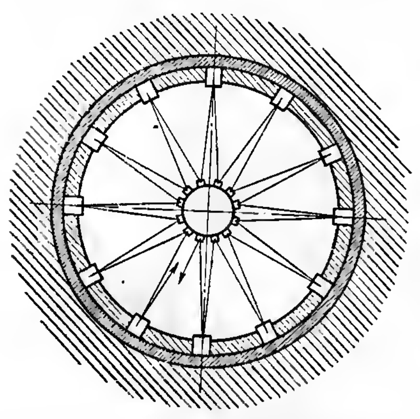


Рис. 13. Горизонтальные термопары, звездообразно расположенные вокруг патрона, содержащего калориметрическую камеру (спаи на серебряных пластинках).

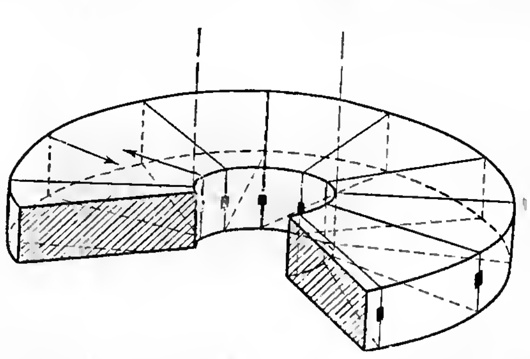


Рис. 14. Термопары, расположенные на горизонтальных кольцеобразных галетах (модель для высоких температур).

Заметим (см. рис. 9), что в первоначальном приборе Тиана регулярное расположение термопар было осуществлено только для спаев на поверхности внутренней и внешней оболочек, но не для соединительных проводников, которые были собраны в компактном пучке. Мы нашли, что целесообразно расположить также весьма регулярно и соединительные проводники, чтобы сохранить пропорциональность между потоком теряемого тепла и электродвижущей силой, производимой детекторной батареей, каково бы ни было распределение температур на поверхности калориметрической камеры. Необходимо также, чтобы проволочки термопар поддерживались минимальным количеством изолирующих материалов и чтобы термическая инерция спаев, контактирующих с камерой, была по возможности малой; таким образом исключается изоляция спаев термопар пластическими веществами.

Вот несколько устройств, которые мы последовательно применяли на протяжении последних лет.

1. **Горизонтальные слои термопар, припаянные к серебряным пластинкам (рис. 13).** Пластинки, соответствующие внешней оболочке, расположе-

ны горизонтально между двумя дисками слюды и зажаты между двумя медными кольцами, привинченными к оболочке калориметрического элемента. Спаи свариваются электрически без внесения посторонних металлов. Их термическая инертность очень мала.

2. **Наматывание на горизонтальные кольцеобразные галеты (рис. 14).** Этот способ мы использовали главным образом для приготовления высокотемпературных термобатарей. Мы применяли кольцеобразные галеты из окиси алюминия или окиси магния, на которые наматывали в различных диаметральных направлениях плоские ленточки из платины и платинородия. Калориметрическая камера из платины (8 *мм* в диаметре и 60 *мм* высоты) была окружена 12 горизонтальными галетами, расположенными одна над другой; в каждой галете содержалось 12 спаев. Блок из жаропрочной стали имел два микрокалориметрических элемента, смонтированных по дифференциальной схеме.

3. **Изготовление термобатарей на вертикальных пластинках.** В последнее время мы предпочитаем именно этот метод изготовления термобатарей.

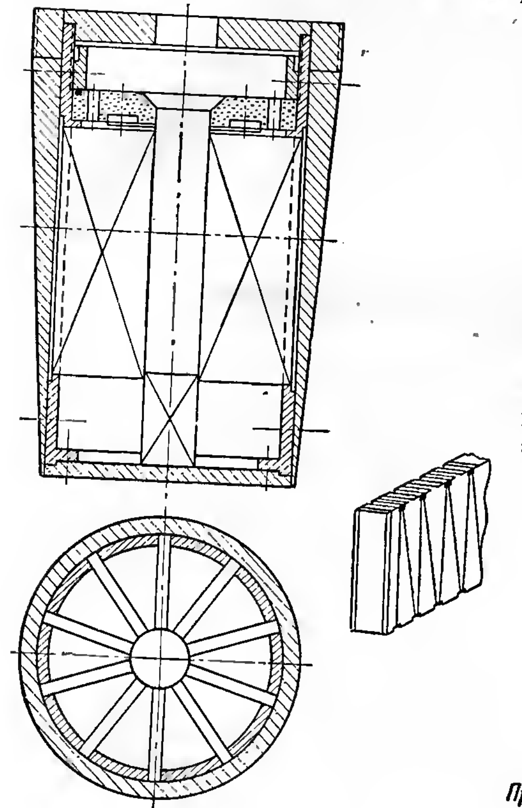


Рис. 15. Конструкция термобатареи с большим числом термопар.

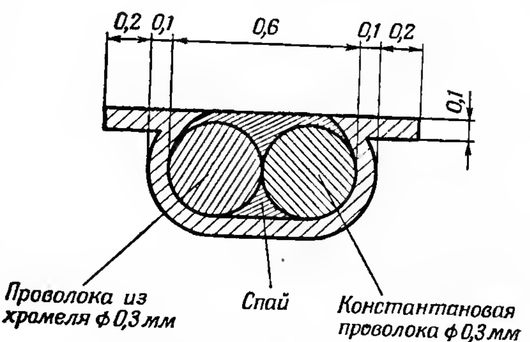


Рис. 16. Крепление и пайка на серебряной пластинке.

Мы располагаем симметрично в диаметральных направлениях определенное число прямоугольных слюдяных пластинок, поддерживающих термопары. Таким образом, в наших новых приборах мы помещаем вокруг патрона 20 вертикальных пластинок, несущих каждая по 50 термопар.

Спаи закреплены в серебряных пластинках для достижения наилучшего теплового контакта с патроном и главным образом для увеличения прочности. Понятно, что трудно найти неисправный спай среди 2000 спаев; крепление или оправка спая, комбинированная с запаиванием, гарантирует необходимую безопасность.

Чтобы изготовить эти батареи, применяют следующий способ.

Готовится прямоугольная металлическая пластинка (рис. 15), на ребрах которой аккуратно на одинаковых расстояниях друг от друга делают

насечки; в насечки закладывают серебряные пластинки, как показано на рис. 16. По насечкам наматывают спираль одного и спираль другого металла так, чтобы оба металла были помещены рядом в одной и той же насечке, как это показано на рис. 15. Прежде всего делается оправка из серебряной пластинки, которую потом запаивают серебром таким образом, чтобы наружная часть была плоской. Затем разрезают по серединам серебряных пластинок и получают две одинаковые термоэлектрические батареи, которые отделяют от подставки и монтируют, склеивая на листке слюды.

Другой способ изготовления батарей. Сваривают электрически края двух тонких пластинок из металлов, составляющих батарею (например, хромель — константан), при этом каждой из пластинок придается сначала форма полуцилиндра. В результате получается цилиндрическая муфта, которая держится на цилиндре, помещенном внутри муфты. Потом на токарном станке изготовляют спираль, которую наматывают на прямоугольную слюдяную пластинку таким образом, чтобы спаи были прикреплены к ребру слюдяного листка.

Однако остаточные напряжения, возникающие в процессе резания, подвергают спаи опасности повреждений. Мы отказались от этого способа в пользу первого, который обеспечивает (благодаря предварительному креплению) большую прочность спаев*.

---

* В книге М. М. Попова «Термометрия и калориметрия», Изд. МГУ, 1954, стр. 222—223 описывается электролитический способ изготовления чувствительных дифференциальных термобатарей. — *Прим. перев.*

ГЛАВА

IV

НЕОБХОДИМОСТЬ В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СХЕМЕ

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКИ КАЛОРИМЕТРА

В продолжительных опытах невозможно вследствие нестабильности «экспериментального нуля» использовать с достаточной надежностью чувствительность одного изолированного микрокалориметрического элемента, в то время как правильно выполненная дифференциальная схема позволяет получить совершенно устойчивый «экспериментальный нуль». Те же самые преимущества представляют и аддитивно-дифференциальные схемы.

Дифференциальное соединение приводит к новому решению задачи термостатирования внешней оболочки калориметра; достаточно, чтобы в каждый момент было обеспечено равенство температур в обоих сдвоенных микрокалориметрических элементах: сама же температура в ходе опыта может изменяться.

Нами было исследовано специальное устройство для превращения боковых тепловых возмущений в приборе в вертикальные, однородно распределенные между обоими микрокалориметрическими элементами. Такое устройство мы используем в наших новых калориметрах.

I. НЕУДОБСТВА РАБОТЫ С ОДНИМ ИЗОЛИРОВАННЫМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТОМ

В гл. II показано, что невозможно использовать максимальную чувствительность детекторной термобатареи, если в термостате имеется один микрокалориметрический элемент. Действительно, э. д. с. такой батареи E пропорциональна разности температур $\theta_i - \theta_e$ между обеими оболочками, внутренней и внешней, что выражено уравнением (1) гл. III:

$$E = n\varepsilon(\theta_i - \theta_e). \tag{1}$$

Следовательно, на E оказывают влияние случайные изменения температуры внешней оболочки $\Delta\theta_e$, которые в лучших термостатах достигают

порядка 0, 001°, в то время как прибор чувствителен к изменениям температур $\Delta(\theta_i - \theta_e)$ порядка 0,000001°.

Экспериментальный нуль прибора. Влияние изменений температуры внешней оболочки легко учитывается при изучении экспериментального нуля прибора, т. е. при изучении положения зайчика гальванометра в зависимости от времени, когда цепь термобатареи, в которой помещен гальванометр, замкнута и когда тепловая мощность в калориметрической камере равна нулю.

Запись экспериментального нуля вообще обнаруживает многочисленные случайные изменения (вызываемые, например, резкими изменениями атмосферного давления, происходящими от движений воздуха) и отклонения, происходящие вследствие неудовлетворительного функционирования термостата.

Измерения с прибором Тиана были возможны только в течение таких отрезков времени, в продолжение которых эти отклонения можно было оценить. Например, медленное изменение температуры грунта глубокого подвала давало линейное отклонение экспериментального нуля, которое мы записывали до и после калориметрического измерения. Достаточно было соединить прямой линией оба участка записи, чтобы найти (приблизительно) экспериментальный нуль в ходе самого калориметрического опыта.

Изменения температуры внутренней оболочки, вызванные изменениями температуры внешней оболочки. Всякое изменение температуры внешней оболочки $\Delta\theta_e$ приводит с некоторым опозданием к изменению в том же направлении температуры внутренней оболочки $\Delta\theta_i$, что несколько уменьшает влияние изменения температуры $\Delta\theta_i$ на э. д. с. детекторной батареи. Это явление происходит вследствие того, что обе оболочки соединены конечным термическим сопротивлением, представленным проводниковыми проволочками термобатарей.

Мы видели [гл. III уравнение (2)], что тепловой поток, проходящий от внутренней оболочки к внешней, равен

$$\Phi = p(\theta_i - \theta_e). \tag{2}$$

Если в калориметрической камере не происходит выделения теплоты, то потеря количества тепла $\theta\, dt$ калориметрической камерой в течение времени dt сводится к такому снижению температуры $a\theta_i$ внутренней оболочки, что

$$\Phi dt = -\mu d\theta_i, \tag{3}$$

где μ — теплоемкость содержимого внутренней оболочки, которое мы предполагаем находящимся при однородной температуре (т. е. обладающим бесконечно большой теплопроводностью). Мы увидим далее (см. гл. VI), что это допущение не является необходимым при условии замены действительной теплоемкости на теплоемкость кажущуюся, в которой учитывается термическая неоднородность внутренней оболочки.

Сравнив уравнения (2) и (3), можно записать

$$\theta_i - \theta_e = -\frac{\mu}{p}\frac{d\theta_i}{dt},$$

а следовательно, полагая $\mu/p = \tau$, имеем

$$\theta_e = \theta_i + \tau\frac{d\theta_i}{dt}, \tag{4}$$

где τ — константа времени микрокалориметрического элемента, имеющая размерность времени.

Это дифференциальное уравнение связывает температуры обеих оболочек, когда тепловая мощность в калориметрической камере равна нулю, т. е. в случае экспериментального нуля.

Положим, что

$$\theta_e = \theta_e^0 + g(t).$$

Здесь θ_e^0— температура внешней оболочки в нулевой момент.

Отметим, что θ_e^0 постоянно. Уравнение (4) в этом случае приобретает следующий вид:

$$(\theta_i - \theta_e^0) + \tau \frac{d(\theta_i - \theta_e^0)}{dt} = g(t), \tag{5}$$

или

$$u + \tau \frac{du}{dt} = g(t). \tag{6}$$

Через u в этом соотношении обозначена разность между температурой внутренней оболочки и начальной температурой внешней оболочки.

Частный случай 1. *Предполагается, что температура внешней оболочки* θ_e *сохраняет постоянное значение* θ_e^0.

В данном случае $g(t) = 0$ и

$$\theta_i - \theta_e = (\theta_i^0 - \theta_e^0)\, e^{-t/\tau}, \tag{7}$$

где θ_i^0 обозначает температуру внутренней оболочки в начальный момент.

Тогда, согласно уравнениям (1) и (7), э. д. с. E имеет следующее значение:

$$E = n\varepsilon\,(\theta_i^0 - \theta_e^0)\, e^{-t/\tau}. \tag{8}$$

Кривая, соответствующая функции (8),— это кривая возврата к нулю; она получается после выключения тепловой мощности в калориметрической камере. При этом предполагается, что температура внешней оболочки постоянна.

Уравнение (8) показывает, что теоретически E становится равным нулю только по прошествии бесконечного периода времени; практически же E делается пренебрежимо малым по истечении отрезка времени тем более краткого, чем меньше кажущаяся теплоемкость камеры и чем больше коэффициент потери p, т. е. чем меньше константа времени $\tau = \mu/p$. Значение τ и определяет способность прибора быстро приходить в температурное равновесие и, стало быть, его пригодность для использования в качестве осциллографа.

Чтобы получить быстро устойчивый экспериментальный нуль (э. д. с. существенно равную нулю), нужно, согласно соотношению (8), использовать прибор с малой константой времени τ; кроме того, начальная температура камеры θ_i^0 должна быть по возможности близка к температуре внешней оболочки θ_e^0.

Отсюда следует, что необходимо вводить в калориметр только те камеры, температура которых предварительно доведена до температуры внешней оболочки выдерживанием их до введения в патрон в течение некоторого времени в термостате калориметра.

Практически с учетом этих предосторожностей требуется от 1 до 4 *час*, чтобы получить предварительное тепловое равновесие, необходимое для осуществления калориметрического опыта. Компенсацией за счет эффектов Пельтье и Джоуля можно уменьшить продолжительность этой стабилизации до нескольких минут.

Общий случай. Решение линейного дифференциального уравнения (6) является классическим. Напоминаем, что переменные разделяются для $g(t) = 0$; это дает общее решение:

$$u = Ce^{-t/\tau}. \tag{9}$$

Далее рассматриваем C как функцию z, зависящую от t. Пусть

$$u = ze^{-t/\tau}, \tag{10}$$

$$\frac{du}{dt} = e^{-t/\tau}\left(\frac{dz}{dt} - \frac{z}{\tau}\right).$$

Откуда

$$u + \tau\frac{du}{dt} = \tau\frac{dz}{dt}e^{-t/\tau} = g(t).$$

Нахождение z сводится теперь к вычислению интеграла

$$z = \frac{1}{\tau}\int g(t)\,e^{t/\tau}dt. \tag{11}$$

Константа интегрирования C после подстановки значения z в уравнение (10) дает общее решение (9).

Частный случай 2. *Температура внешней оболочки* меняется линейно в зависимости от времени:

$$\theta_e = \theta_e^0 + at. \tag{12}$$

Это приводит к соотношению

$$g(t) = at.$$

Тогда

$$z = \frac{a}{\tau}\int te^{t/\tau}dt = ate^{t/\tau} - a\tau e^{t/\tau} + C \tag{13}$$

$$u = ze^{-t/\tau} = at - a\tau + Ce^{-t/\tau}. \tag{14}$$

Для $t = 0$ $u = u_0 = -a\tau + C$, а следовательно,

$$C = u_0 + a\tau. \tag{15}$$

Подставив в уравнение (14) значения $u = \theta_i - \theta_e^0$, $u_0 = \theta_i^e - \theta_e^0$ и учитывая соотношение (15), получаем

$$\theta_i - \theta_e^0 + a\tau = at + (\theta_i^0 - \theta_e^0 + a\tau)\,e^{-t/\tau}. \tag{16}$$

Из уравнений (12) и (16) выводим

$$\theta_i - \theta_e = -a\tau + (\theta_i^0 - \theta_e^0 + a\tau)\,e^{-t/\tau}. \tag{17}$$

Последнее уравнение показывает, что $\theta_i - \theta_e$ стремится к постоянному значению $-a\tau$, когда t бесконечно возрастает.

На кривой (рис. 17) показаны изменения θ_e и θ_i в зависимости от времени для того частного случая, когда в момент, равный нулю, $\theta_i^0 = \theta_e^0$. Если t беспредельно возрастает, кривые для θ_e и θ_i становятся параллельными; ординаты θ_e и θ_i отличаются в каждый момент на постоянное значение $a\tau$, в то время как абсциссы точек одной и той же ординаты отличаются на τ. Это дает нам замечательное наглядное графическое представление о константе времени τ.

Описанный частный случай очень важен. Он показывает, что при медленных изменениях температуры внешней оболочки (которые можно рас-

сматривать как линейные в течение достаточно больших промежутков времени по отношению к константе времени) темцература внутренней оболочки стремится следовать за изменениями внешней с запаздыванием по времени, равным τ, и с понижением температуры на $a\tau$ в каждый момент. Запаздывание тем меньше, чем меньше τ, а следовательно, тем лучшим осциллографом является прибор.

Вот это именно и наблюдалось в микрокалориметре Тиана, расположенном в грунте глубокого подвала, где температура менялась очень медленно (около 0 01° в сутки). Экспериментальный нуль никогда не совпадал с «абсолютным нулем», т. е. с положением зеркальца гальванометра в разомкнутой цепи. Когда экспериментальный нуль перемещался параллельно абсолютному нулю, то это означало, что температура внешней оболочки

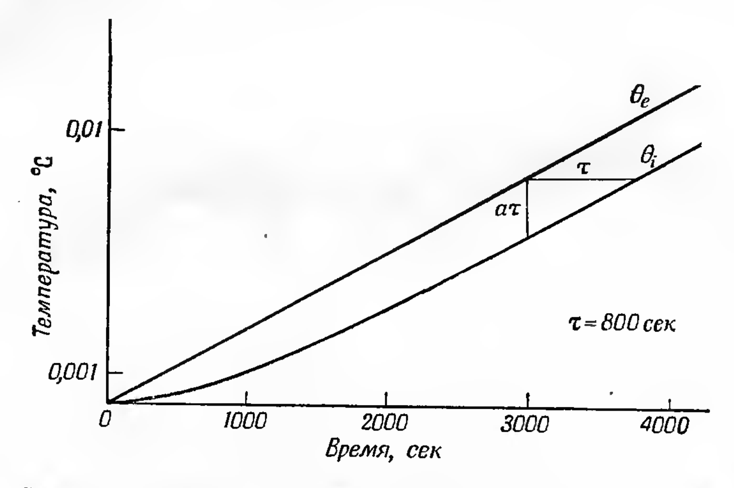


Рис. 17. Относительные изменения температур θ_e внешней оболочки и θ_i внутренней оболочки в случае, когда θ_e—линейная функция времени.

линейно возрастала (или падала). На практике такой идеальный случай редко осуществлялся, при продолжительности опытов свыше 10 *час*. Экспериментальный нуль изменялся медленно, и не было возможным при записи его в начале и в конце опыта предвидеть изменения в тех случаях, когда продолжительность опыта превышала сутки.

Замена грунта глубокого подвала на точный термостат имела преимущества с точки зрения возможности экспериментировать при любой температуре. Однако никакого выигрыша не было в отношении надежности экспериментального нуля, изменения которого вообще делаются более частыми (особенно вследствие трудностей, которые испытывают при стабилизации напряжений в течение длительных измерений). В ходе калориметрического опыта невозможно предвидеть возникающие изменения экспериментального нуля.

Именно эта недостаточная надежность в длительных опытах и привела нас к необходимости применять дифференциальные установки.

Примечание. В гл. VIII можно найти описание метода экспериментального определения τ — константы времени микрокалориметрического элемента так же, как и некоторые численные значения, полученные при работе с нашими приборами.

II. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ (КАЛЬВЕ, 1948, 1953, 1955)

Дифференциальный калориметрический метод введен в практику давно. Предложенный впервые в 1845 г. Джоулем, он часто используется, особенно при изучении радиоактивности.

Этот метод лежит в основе многих очень остроумных установок, описание которых можно найти в замечательной книге Свентославского (1946). Однако в большинстве случаев подобные установки имеют, с нашей точки зрения, определенные недостатки, подлежащие устранению. Вот почему мы попытаемся исследовать основные особенности этих приборов для того, чтобы обеспечить надежность измерений.

В дифференциальном методе два одинаковых калориметра располагаются в одних и тех же условиях теплообмена с одной и той же внешней оболочкой. В одном из калориметров происходит изучаемое явление, а в другом — тепловое явление с известной и регулируемой мощностью (обычно эффект Джоуля, когда речь идет об экзотермических процессах).

Если теплоемкости обоих приборов одинаковы и если достигается равенство их температур путем регулирования надлежащим образом компенсирующего эффекта, то можно сделать вывод о равенстве тепловых мощностей и о равенстве количеств теплоты, выделяющейся в одно и то же время. Сравнение температур обоих приборов производится обыкновенно при помощи термоэлектрических батарей, которые связывают гомологические точки калориметров (см. рис. 6).

Первое необходимое условие: *поверхность калориметров должна быть покрыта термоэлектрическими спаями*. Практически, как мы показали в разд. II гл. II, это требование точно выполняется только тогда, когда каждый прибор окружают полностью пучком термопар, взятых в достаточном количестве и расположенных совершенно равномерно. Действительно, распределение температур внутри и на поверхности сдвоенных калориметров, вообще говоря, не одно и то же; в калориметре, где происходит изучаемое явление, и в другом, где имеет место регулируемый компенсирующий процесс, как будет видно далее, «термические неоднородности» будут неодинаковыми. Тепловые мощности в обоих приборах могут быть различны, в то время как температуры соответственных точек на оболочке и внутри калориметра одинаковы, и, обратно, тепловые мощности могут быть одинаковыми, а в то же время может иметь место различное распределение температур на оболочках или внутри калориметров.

В разд. II гл. II показано, что поток тепла, идущий от калориметрического сосуда к внешней оболочке, правильно измеряется при помощи э. д. с. термобатареи, спаи которой окружают этот сосуд полностью и равномерно. Следовательно, первым экспериментальным условием является необходимость в создании именно такого расположения термопар вокруг каждого из сдвоенных калориметров.

Второе необходимое условие. *Константы времени* τ *сдвоенных калориметрических элементов должны быть равны*. Э. д. с. термобатареи, одинаковые спаи которой равномерно окружают каждую из оболочек сдвоенных калориметрических сосудов, должна зависеть только от тепловых мощностей, выделяемых в этих сосудах, но не от изменений температуры внешней оболочки. Другими словами, экспериментальный нуль прибора должен оставаться абсолютно постоянным в течение времени. Это — основное условие надежности прибора.

Как было показано в начале этой главы, изменения температуры внешней оболочки вызывают с некоторым запозданием изменения (того же зна-

ка) температуры внутренней оболочки. Необходимо, следовательно, получить в обоих сдвоенных сосудах и в каждый момент равенство изменений температуры так, чтобы эти изменения не были обнаружены детекторной термобатареей, которая их соединяет. Дифференциальное уравнение (4) связывает температуры внешней и внутренней оболочек в случае экспериментального нуля. В это уравнение входит только константа времени τ каждого из сдвоенных калориметров. Достаточно, следовательно, обеспечить равенство констант времени, чтобы поддержать постоянство экспериментального нуля, когда его стабильность уже достигнута.

В частности, если рассматривать линейные изменения температуры внешней оболочки в зависимости от времени, то, как мы уже нашли, температура внутренней оболочки следует за температурой внешней с запаздыванием по времени, точно равным τ. Очевидно, что в этом случае температуры внутренних оболочек сдвоенных калориметров останутся одинаковыми, так как равенство их констант времени будет уже достигнуто.

Чтобы сконструировать два калориметра с одной и той же константой времени τ, необходимо обеспечить в отдельности равенство как кажущихся теплоемкостей калориметров μ, так и их коэффициентов потерь p.

Практически коэффициент потери p определяется конструкцией прибора, в то время как теплоемкость зависит частично от того, что введено экспериментатором во внутреннюю оболочку калориметра, а также от того, как исследователь расположил содержимое этой оболочки (о термической неоднородности см. гл. VI). Целесообразно, следовательно, внушить конструктору мысль о необходимости равенства коэффициентов потерь в сдвоенных калориметрах и потребовать от экспериментатора добиться равенства кажущихся теплоемкостей калориметров.

Получение одного и того же коэффициента тепловой потери p для обоих сдвоенных калориметров зависит от тщательности при изготовлении и монтаже термопар. Изготовление их — дело довольно тонкое, и здесь предпочтительно пользоваться механическими приемами. Тепловая инерция спаев, прилегающих к внутренней оболочке в калориметрах-осциллографах, должна быть по возможности малой. Число подставок и электрических изоляторов должно быть доведено до минимума.

Что касается кажущейся теплоемкости внутренней оболочки, то в последней допускаются такие детали, масса которых должна быть сведена до минимума, совместимого с прочностью прибора и природой исследуемых веществ. Экспериментатор должен расположить их однородно в обоих сдвоенных калориметрах. В частности, когда применяют эффект Джоуля, нужно поместить одинаковые электрические сопротивления в обе калориметрические камеры и расположить идентично подводящие проволоки, чтобы сделать одинаковыми тепловые потери, вызванные этими проволоками. Предпочтительно до выхода проволок из калориметра разместить их в контакте с большим металлическим блоком, находящимся в термостате, таким образом, чтобы заимствовать от металлического блока, а не от внутренней оболочки большую часть тепла, выводимого наружу.

Практический учет вышеописанных условий. Необходимо заранее отказаться от общепринятого устройства дифференциальных калориметров, в которых термопары соединяют обе внутренние оболочки калориметров так, что при этом четные спаи оказываются на одной, а нечетные — на другой оболочке. В этом случае невозможно осуществить равенство и правильность в расположении термопар.

Поэтому мы поступили иначе: в медном блоке высверлили две цилиндрические (а лучше слегка конические) полости, куда поместили калори-

метрические элементы ранее описанного типа; термопары, расположенные лучеобразно вокруг патрона внутренней оболочки калориметра, находились при этом в тепловом контакте с внешней оболочкой.

Каждая из обеих детекторных термобатарей сдвоенных элементов 1 и 2 заканчивается двумя проволоками из одного и того же металла, которые мы обозначаем E_1 и I_1 для батареи 1 и E_2 и I_2 для батареи 2; проволока E идет от внешних оболочек, а I — от внутренних.

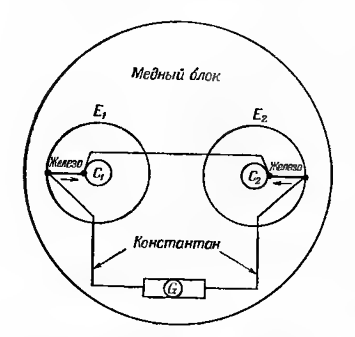


Рис. 18. Схема дифференциального микрокалориметра.

G — гальванометр; C_1 и C_2 — калориметрические камеры; E_1 и E_2 — внешние оболочки.

Затем соединяем E_1 и E_2 (или I_1 и I_2), чтобы получить дифференциальную схему, а концы проволок, оставшихся свободными, присоединяем к гальванометру.

Такое устройство имеет следующие преимущества:

1) обеспечивает совершенную симметрию термопар, а это необходимое условие, дающее возможность осуществлять равенство коэффициентов потерь;

2) позволяет легко демонтировать один из элементов, не трогая другой;

3) позволяет осуществлять другие виды соединений простым коммутированием, как это будет показано ниже.

Соединение микрокалориметрических элементов аналогично соединению батарей. Схемы соединений: дифференциальная, аддитивная и аддитивно-дифференциальная. Одна из оригинальных особенностей нашей калориметрической схемы заключается в том, что мы рассматриваем микрокалориметрические элементы как батареи, у которых один из полюсов (E) расположен на внешней оболочке, другой (I) — на внутренней.

На рис. 18 видно, что дифференциальная схема представляет собой не что иное, как группировку двух батарей «навстречу друг другу», т. е. соединение одноименных полюсов. В этих условиях э. д. с., появляющиеся в детекторных термоэлектрических батареях, вычитаются.

В частности, в условиях «экспериментального нуля» э. д. с., появляющаяся в каждой детекторной батарее, равна

$$\left.\begin{aligned} e_1 &= n\varepsilon(\theta_{i_1} - \theta_e), \\ e_2 &= n\varepsilon(\theta_{i_2} - \theta_e), \end{aligned}\right\}$$

а общая э. д. с. равна

$$e = e_1 - e_2 = n\varepsilon(\theta_{i_1} - \theta_{i_2}). \qquad (18)$$

Она независима от изменений температуры внешней оболочки при условии, что вызываемые ими изменения температуры во внутренних оболочках в каждый момент будут строго одинаковы, а это предполагает, как мы уже видели, равенство констант времени обоих сдвоенных калориметров.

Аддитивная схема, которую мы употребляем для изучения изотермической дистилляции из одного калориметрического элемента в другой, представляет собой последовательное соединение (рис. 19 и 21), в котором соединены полюсы противоположных знаков (например, I_1 и E_2 или I_2 и E_1). В этих условиях э. д. с. термобатареи будет равна

$$e = e_1 + e_2 = n\varepsilon(\theta_{i_1} + \theta_{i_2} - 2\theta_e). \qquad (19)$$

Мы стремились сделать аддитивную схему нечувствительной к изменениям температуры внешней оболочки [как показывает выражение (19), аддитивное соединение в 2 раза более чувствительно к изменениям температуры внешней оболочки, чем один простой калориметрический элемент] и поэтому остановились на аддитивно - дифференциальной схеме (Кальве, 1953), в которой применяются четыре калориметрических элемента. Они обозначаются индексами 1, 2, 3, 4.

Последовательно соединяем, например, I_1 и E_2 и I_3, E_4 и дополнительно соединяем E_1, E_3, а полюсы I_2 и I_4 присоединяем к гальванометру. Такой прибор представляет преимущество перед обычной аддитивной системой, так как он становится совершенно нечувствительным к изменениям внешней температуры.

Рис. 19. Аддитивная схема. Последовательное соединение двух одинаковых микрокалориметрических элементов.

Вот почему мы чаще всего конструируем калориметры с четырьмя полостями, снабженныэ коммутаторами, которые позволяют:

1) получить две различные калориметрические системы, с которыми можно производить одновременно или два одинаковых опыта. или два различных;

2) выполнить аддитивно-дифференциальную схему;

3) применить эффект Пельтье в простой дифференциальной схеме для любого из элементов.

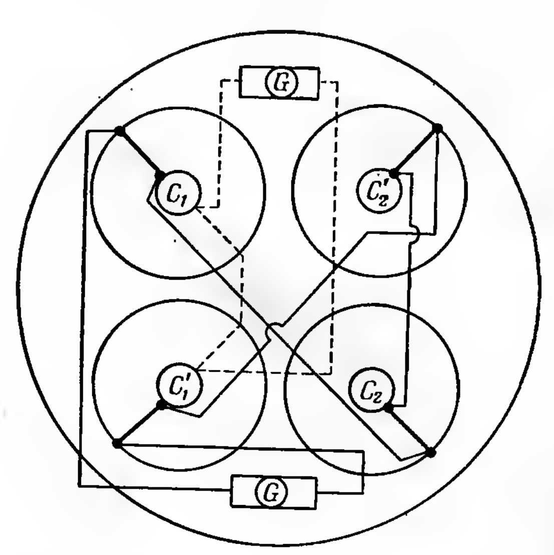


Рис. 20. Аддитивно-дифференциальная схема. Соединение «навстречу друг другу» двух групп последовательно соединенных микрокалориметрических элементов.

Метод может быть использован для широкого круга исследований и, очевидно, может быть применен более чем к четырем элементам. Если металлический блок, обеспечивающий температурную однородность, достаточно велик и хорошо изучен, то одновременно ведущиеся опыты не испытывают никакого взаимного влияния (при условии, если измерение в ходе подготовки второго опыта не нарушается введени-

ем калориметрических камер с температурой, сильно отличающейся от температуры металлического блока).

Рис. 21 дает схему соединений коммутатора, который позволяет производить описанные выше схемы монтажа с калориметром, содержащим четыре полости.

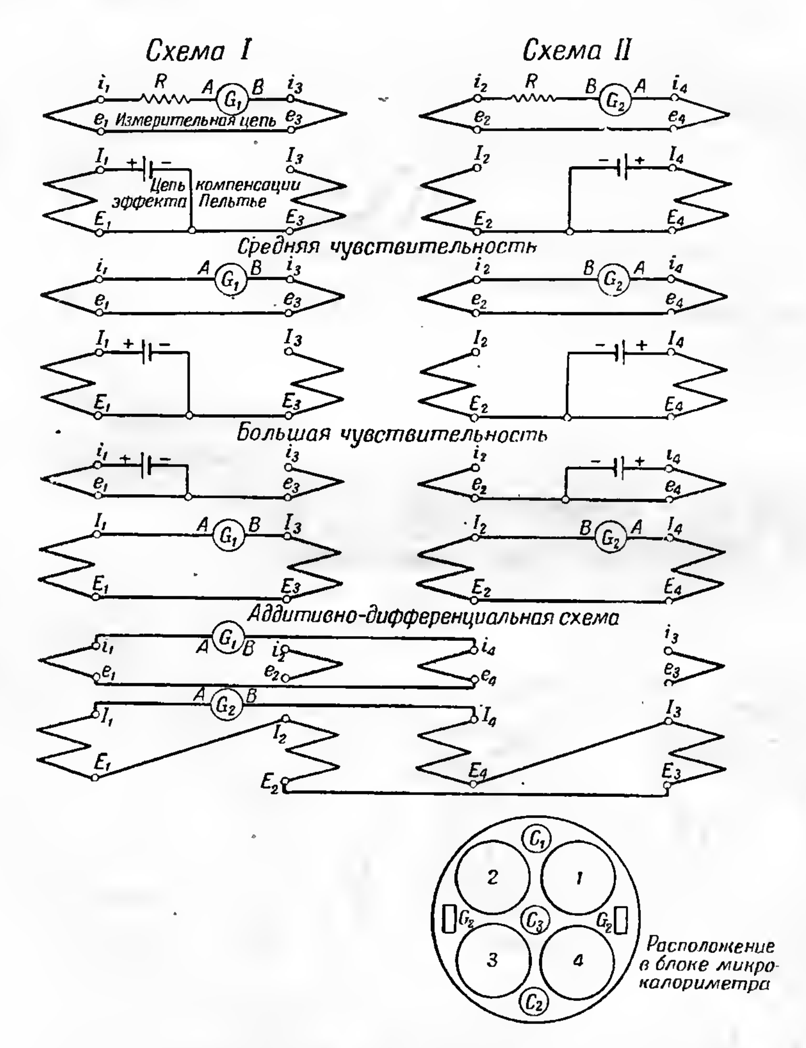


Рис. 21. Схема соединений коммутатора для калориметра, содержащего четыре полости.

C_1 — коммутатор, соединяющий элементы 1 и 3 в дифференциальную схему; C_2 — коммутатор, соединяющий элементы 2 и 4 в дифференциальную схему; C_3 — коммутатор, соединяющий в аддитивно-дифференциальную схему четыре элемента и, кроме того, в дифференциальную схему элементы 1 и 4.

Такой прибор может иметь по желанию три чувствительности (употребление большой батареи как детекторной, употребление малой батареи, а также малой, снабженной дополнительным сопротивлением) по выбору экспериментатора.

III. НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ИЗОТЕРМИЧНОСТИ ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКИ

Мы показали уже, что не обязательно добиваться изотермичности внешней оболочки при использовании дифференциальной системы вместо одного простого микрокалориметрического элемента. Достаточно, чтобы в каждый момент на обеих внешних оболочках сдвоенных микрокалориметрических элементов было одно и то же температурное распределение, сама же температура с течением времени может изменяться. Это значительно упрощает проблему стабильности экспериментального нуля.

Так как оба микрокалориметрических элемента расположены в симметричных плоскостях по отношению к диаметральной плоскости сечения цилиндрического металлического блока, хорошо проводящего тепло, то достаточно создать термическую однородность в блоке или просто симметричное распределение температур по отношению к этой диаметральной плоскости.

Заметим, что симметрия в распределении температур на внешних оболочках обоих калориметрических элементов не подвергается влиянию тепловых возмущений, направленных по вертикальной оси блока, в то время как эта симметрия нарушается боковыми тепловыми возмущениями, производимыми вне плоскости симметрии прибора.

Предположим, например, что наш центральный блок окружен серией концентрических металлических оболочек, отделенных прослойками тепловых изоляторов в соответствии с классическим расположением, предложенным для многооболочных термостатов. Если нагреть одну точку на внешней стенке, то теплота будет распространяться гораздо быстрее по металлической стенке, чем через тепловой изолятор, который отделяет первую оболочку от второй. Последняя получает, следовательно, тепловой поток на большую поверхность, которая будет еще больше, когда тепловой поток достигнет третьей оболочки, и т. д. Понятно, что если оболочек много, то начальное возмущение окончится, достигнув почти всей периферии центрального блока.

Таким образом, многократные оболочки играют роль не только ту, которая наиболее часто им предназначается, а именно глушить периодические колебания температуры, производимые терморегулирующей системой, но они также и рассеивают местные возмущения температур на внешней стенке.

Очевидно, однако, что это рассеяние недостаточно и что всегда существует, хотя и ослабленное, радиальное возмущение температур с максимумом интенсивности в направлении нагретой точки; эффект этого возмущения тем более заметен, чем дальше удалена точка от плоскости симметрии.

Словом, одно лишь применение ряда оболочек оказывается недостаточным, чтобы целиком освободить центральный блок от боковых возмущений.

На основании приведенных рассуждений можно сделать следующие заключения:

1. Местные тепловые возмущения должны распространяться равномерно по всей периферии.

2. Следует стремиться к превращению боковых несимметричных возмущений в возмущения аксиальные, для которых симметрия всегда реализуется.

Вот некоторые решения этой проблемы, от которой зависит надежность показаний прибора.

Первое решение. Введение между многооболочным термостатом и микрокалориметрическим блоком двустенного чехла с водой, перемешивающейся таким образом, чтобы имела место горизонтальная циркуляция, предназначенная для распределения тепловых возмущений по всей периферии.

Можно использовать также змеевик, в котором поддерживается при помощи насоса постоянная горизонтальная циркуляция жидкости в замкнутой системе.

Однако механическое размешивание вызывает трудно устранимый нагрев; оно требует также наблюдений, затруднительных во время длительных опытов. Поэтому мы предпочитаем исключить всякое размешивание и пользоваться только металлическими неподвижными массивными прослойками. Мы пришли, таким образом, к следующим двум решениям.

Второе решение. Введение между многооболочным термостатом и микрокалориметрическим блоком толстого металлического цилиндрического экрана с очень хорошей теплопроводностью. Этот экран частично обеспечивает периферическое рассеяние местных боковых тепловых возмущений, подводя их сначала к основаниям центрального блока и затем вертикально в этот блок (см. рис. 11).

Это решение мы приняли для калориметров, функционирующих при обыкновенной температуре. Оно дает удовлетворительный результат, но при условии, если нет слишком больших боковых возмущений. Такое решение позволило нам проводить микрокалориметрические измерения с очень хорошей точностью при почти неограниченной продолжительности опыта.

Третье решение. Применение конусов, равномерно распределяющих тепло в металлическом блоке (см. рис. 12).

Это усовершенствование предыдущего метода заметно улучшает надежность приборов. Его выгодно использовать для тех калориметров, внешняя поверхность которых может подвергаться сильным тепловым возмущениям. Калориметры, снабженные конусами, могут применяться в таких помещениях, в которых кондиционирование воздуха менее строгое, чем это требуется при втором решении вопроса.

Цилиндрический блок, содержащий сдвоенные микрокалориметрические элементы, сделан из металла с хорошей теплопроводностью; блок помещен между двумя конусами (из того же металла), усеченные верхушки которых расположены на нижнем и верхнем горизонтальных основаниях толстого металлического цилиндра, окружающего блок. Сам цилиндр помещен в многооболочный термостат.

Боковые тепловые возмущения передаются по стенкам толстого металлического цилиндра (после рассеяния их по периферии) до вершины металлических конусов, и отсюда они симметрично распределяются к основаниям центрального калориметрического блока.

Необходимо распределить тепловые возмущения настолько равномерно, чтобы они действовали на совокупность термопар каждого калориметрического элемента, но не на одну какую-либо область. Необходимо, следовательно, создать своего рода коллиматор, фокус которого находился бы на вершине распределительного конуса, и линза на поверхности раздела конуса и центрального металлического блока.

Изготовление термических линз. Примем во внимание то, что малые основания конусов, находящиеся в контакте с горизонтальными цилиндрическими стенками экранов, представляют собой источники тепла и что эта теплота целиком подводится по металлическим конусам без боковых потерь к центральному калориметрическому блоку (сделанному из того же металла,

что и конусы). Предполагаем получить однородную плотность теплового потока на больших основаниях конусов.

Если малое основание конуса достаточно уменьшено, то изотермические поверхности по существу представляют собой участки сферы, центр которой находится на вершине конуса S, и линии теплового потока лучеобразно распределяются вокруг. Чтобы преобразовать эти изотермические сферические поверхности в плоские, надо задержать передачу тепла по оси в соответствии с передачей по краям. Надо, следовательно, расположить на поверхности раздела конуса и центрального цилиндрического блока металлическую линзу с тонкими краями, сделанную из худшего проводника тепла, чем конусы и центральный блок.

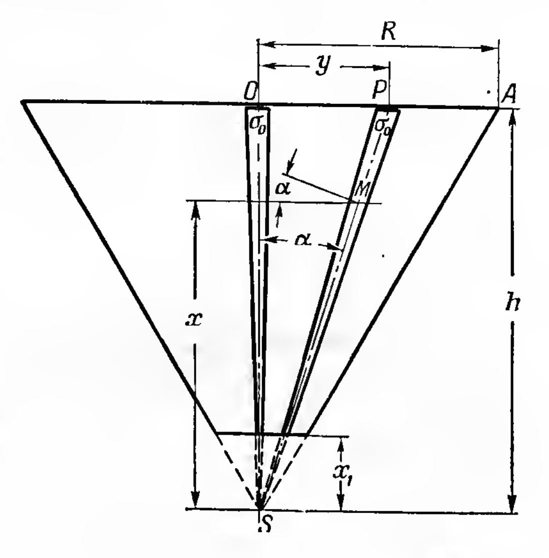


Рис. 22. Конус, выравнивающий тепловые потоки.

Теоретически можно было бы ввести также линзу с толстыми краями, если располагать для ее изготовления металлом, лучше проводящим тепло, чем блок и конусы. Но здесь это не имеет смысла, поскольку мы выбираем для блока и конусов металл с возможно лучшей теплопроводностью.

Можно было бы также вместо линзы выточить концентрические желобки одного и того же профиля на поверхности основания конуса, более сжатые в центре, чем по краям, и таким образом уменьшить теплопроводность в центре по отношению к краям.

Это легко сделать; расчет распределения желобков вытекает при этом из меридиональной линии выпуклой поверхности термической линзы.

Расчет меридиональной линии выпуклой поверхности корректирующей термической линзы. Разрежем металлический конус на элементарные конусы с одной и той же поверхностью основания σ_0 (рис. 22).

Эти элементарные конусы имеют один и тот же объем $\frac{1}{3}\sigma_0 h$, где h — их общая высота SO.

Из закона теплопроводности (закона Фурье) следует, что

$$\frac{dq}{dt} = k\sigma \frac{d\theta}{dx}, \tag{20}$$

где dq — количество тепла, проходящее через сечение σ, перпендикулярное к оси элементарного конуса и абсциссы $x = SM$; $\frac{d\theta}{dx}$ — градиент температуры в точке M; k — коэффициент теплопроводности. Величина

$$d\varrho = \frac{dx}{k\sigma} \tag{21}$$

называется «термическим сопротивлением» элемента высотой dx и сечения σ. Термическое сопротивление ϱ_0 усеченного элементарного конуса, коаксиального с металлическим конусом и ограниченного двумя плоскостями

абсцисс x_1 и x_2, получается при суммировании сопротивлений элементов толщины dx, которые его составляют. Итак,

$$\varrho_0=\frac{1}{k}\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{\sigma} \qquad (22)$$

и

$$\frac{\sigma}{\sigma_0}=\frac{x^2}{h^2}. \qquad (23)$$

Следовательно, термическое сопротивление элементарного конуса между абсциссами x_1 и h, согласно уравнениям (22) и (23), равно

$$\varrho_0=\frac{h^2}{k\sigma_0}\int_{x_1}^{h}\frac{dx}{x^2}=\frac{h^2}{k\sigma_0}\left[\frac{1}{x_1}-\frac{1}{h}\right]=\frac{h}{k\sigma_0}\frac{h-x_1}{x_1}. \qquad (24)$$

Предположим теперь, что ось элементарного конуса SP наклонена по отношению к SO и образует с SO угол α.

Прямое сечение элементарного конуса на уровне x равно в этом случае $\sigma_0\frac{x^2}{h^2}\cos\alpha$. Длина теплового пути, который соответствует dx, равна $\frac{dx}{\cos\alpha}$.

Термическое сопротивление наклонного элементарного конуса становится равным

$$\varrho=\frac{h}{k\sigma_0\cos^2\alpha}\frac{h-x_1}{x_1}. \qquad (25)$$

Полагая $OP=y$, имеем

$$\cos\alpha=\frac{h}{\sqrt{h^2+y^2}},$$

и тогда

$$\varrho=\frac{1}{k\sigma_0}\frac{h-x_1}{x_1h}(h^2+y^2). \qquad (26)$$

Пусть максимальное термическое сопротивление, представленное элементарными периферическими конусами, равно

$$\varrho_A=\frac{1}{k\sigma_0}\frac{h-x_1}{x_1h}(h^2+R^2), \qquad (27)$$

где R обозначает радиус большого основания конуса.

Предположим, что термическая линза, коэффициент теплопроводности которой k', вставлена в цилиндрический диск толщиной e, расположенный между основанием конуса и основанием центрального цилиндрического блока (рис. 23).

Сопротивление элемента сечения σ_0, перпендикулярного к основаниям используемой корректирующей системы, равно

$$\frac{2}{k'\sigma_0}+\frac{e-z}{k\sigma_0}.$$

Желательно, чтобы сопротивления ϱ были равны после корректирования тому, которое соответствует тепловому пути при прохождении через A:

$$\varrho+\frac{z}{k'\sigma_0}+\frac{e-z}{k\sigma_1}=\varrho_A+\frac{e}{k\sigma_0},$$

или

$$\varrho_A - \varrho = \frac{h - x_1}{x_1 h}(R^2 - y^2) = z\left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right). \qquad (28)$$

Получим уравнение параболы с осью OS.

Технические данные. Центральный цилиндрический блок имеет диаметр 26 *см* ($R = 13$ *см*). Он изготовлен из меди, коэффициент теплопроводности которой $k = 1$ (в единицах системы CGS). Линза изготовлена из специальной стали (сталь сириус сталелитейных заводов Лонгви), для которой $k' = 0{,}048$:

$$\frac{1}{k'} - \frac{1}{k} = 19{,}8.$$

Выравнивающий конус имеет угол при вершине, равный 60°; $h = \frac{AB\sqrt{3}}{2} = 22{,}5$ *см*. Он усечен при $x_1 = 3{,}5$ *см*:

$$\frac{h - x_1}{x_1 h} = 0{,}241.$$

Из уравнения (28) следует, что

$$z = \frac{0{,}241}{19{,}8}(R^2 - y^2). \qquad (29)$$

Для $y = 0$ находим

$$z = \frac{0{,}241 \cdot 169}{19{,}8} = 2{,}04 \text{ см};$$

это означает, что линза в центре имеет толщину, равную около 2 *см*.

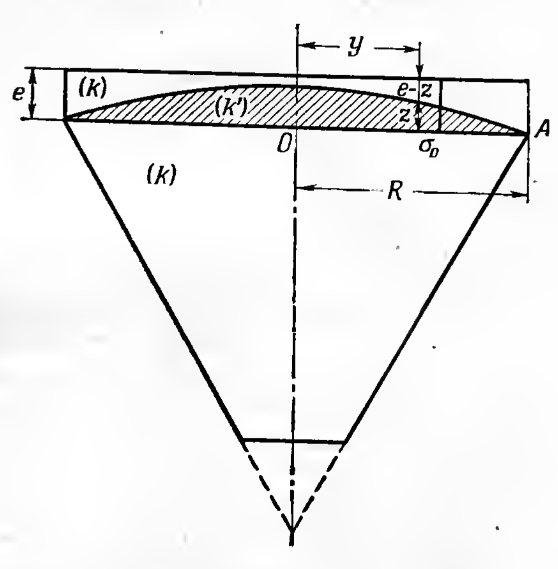


Рис. 23. Термическая линза из такого же металла, который используется для изготовления центрального блока. (Расчет толщины z в зависимости от абсциссы y.)

Практическое изготовление стальной выпуклой линзы, описываемой уравнением (29), не представляет затруднения.

Примечание. Для конструирования корректирующей термической линзы нужно выбрать металл, имеющий коэффициент расширения, существенно равный коэффициенту расширения центрального блока, чтобы исключить всякое натяжение или деформацию в процессе нагревания в термостате, и в то же время такой коэффициент теплопроводности k', чтобы линза не имела слишком большой толщины. Поставленной цели удовлетворяют описанные выше материалы (медь — для центрального блока, специальная сталь сириус заводов Лонгви — для линзы).

ГЛАВА

V

ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБОРА

Прежде всего излагается упрощенная теория прибора при допущении полной термической однородности внутренней оболочки и ее содержимого. Затем показано, как эта теория применяется в общем случае (когда существует термическая неоднородность во внутренней оболочке) при условии замены действительной теплоемкости μ_0 на кажущуюся теплоемкость μ, специальное рассмотрение которой дано в следующей главе.

Далее показано, как применяется прибор: а) в случае измерения общего количества тепла, выделяемого в течение длительного времени (калориметр-интегратор), и б) в случае непрерывного измерения тепловой мощности (калориметр-осциллограф).

1. УПРОЩЕННАЯ ТЕОРИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ДОПУЩЕНИИ ПОЛНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ ВНУТРЕННЕЙ ОБОЛОЧКИ И ЕЕ СОДЕРЖИМОГО

а) **Обоснование принятого допущения.** Вначале мы предположим, что в каждый момент все точки внутренней оболочки и ее содержимого находятся при одной и той же температуре θ_i. Это приводит к допущению, что содержимое внутренней оболочки обладает бесконечно большой теплопроводностью.

Очевидно, что эта гипотеза не осуществима, так как термическое сопротивление веществ, находящихся во внутренней оболочке, не равно нулю. Когда через них проходит тепловой поток, то (согласно закону Фурье о теплопередаче) в каждой точке существует градиент температуры [см. гл. IV уравнение (20)]. Следовательно, когда источник тепла окружен веществами с плохой теплопроводностью, могут иметь место значительные разности температур.

Таким образом, в действительности во внутренней оболочке, когда она содержит источники тепла, существует температурная неоднородность, которую мы называем внутренней термической неоднородностью.

В следующей главе показано, что эту неоднородность можно свести к увеличению теплоемкости внутренней оболочки, и тогда все будет происходить так, как будто имеет место температурная однородность. Необходимо, следовательно, ввести понятие кажущейся теплоемкости, превышающей теплоемкость действительную.

Приведенное выше замечание оправдывает принятие и использование нашей гипотезы.

б) **Основное уравнение.** Рассмотрим прежде всего теплообмен, относящийся к одному микрокалориметрическому элементу.

Обозначим через W тепловую мощность, выделяющуюся в калориметрической камере в момент t.

Эта тепловая мощность частично теряется в форме потока тепла, исходящего из камеры. Известно (гл. III, разд. II), что эта часть равна

$$\Phi = p(\theta_i - \theta_e) = p\theta.$$

Полагаем, что $\theta = \theta_i - \theta_e$. Другая часть тепла, сохранившаяся в калориметре, вызывает повышение температуры внутренней оболочки на $d\theta$ в течение времени dt. Если мы обозначим через μ «кажущуюся» теплоемкость содержимого внутренней оболочки, то тепловая мощность, израсходованная на повышение температуры, равна $\mu \frac{d\theta}{dt}$.

Окончательно имеем

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}. \tag{1}$$

Это и есть основное уравнение Тиана.

Константа времени гальванометра значительно меньше, чем калориметра; поэтому можно пренебречь запаздыванием, вызванным механической инерцией подвижной части гальванометра и самоиндукцией цепи.

Если обозначить через Δ отклонение гальванометра, то в каждый момент t имеем

$$\Delta = g\theta,$$

где g — константа, зависящая от чувствительности гальванометра.

Основное уравнение (1) принимает тогда следующую форму:

$$W = \frac{p\Delta}{g} + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}. \tag{2}$$

в) **Компенсация тепловых эффектов.** *1. Компенсация выравниванием тепловых мощностей в двойных калориметрах.* Бо́льшая часть авторов употребляет двойные калориметры, по возможности одинаковые, связанные термобатареей, в цепи которой находится гальванометр. В одном из калориметров происходит изучаемое тепловое явление, а в другом — регулируемое (обычно за счет эффекта Джоуля) таким образом, чтобы поддерживать зеркальце гальванометра на нуле. После того как это достигнуто, делают вывод о равенстве тепловых мощностей, выделяющихся в каждом из калориметрических элементов.

Очевидно, что можно было бы таким же образом работать и с нашими приборами. Опыт, однако, показал, что этот способ компенсации, как правило, не совершенен. Действительно, очень трудно сделать равными коэффициенты потерь обоих калориметров и их кажущиеся теплоемкости μ (последние зависят в основном от внутренней термической неоднородности).

Припишем индекс 1 величинам, которые фигурируют в основном уравнении (1), применимом к рабочему калориметру, и индекс 2 — соответ-

ствующим величинам калориметра-свидетёля. Когда достигнута компенсация, то это означает, что температуры θ_i внутренних оболочек одни и те же; температуры внешних оболочек θ_e предполагаются всегда одинаковыми. Получается, что и разности $\theta = \theta_i - \theta_e$ одни и те же для каждого калориметра. Тогда

$$W_1 = p_1\theta + \mu_1 \frac{d\theta}{dt},$$

$$W_2 = p_2\theta + \mu_2 \frac{d\theta}{dt},$$

$$W_1 - W_2 = (p_1 - p_2)\,\theta + (\mu_1 - \mu_2) \frac{d\theta}{dt}.$$

Отсюда видно, что в постоянном (стационарном) режиме компенсация, контролируемая поддержанием на нуле зайчика гальванометра, будет обеспечена (т. е. W_1 будет равна W_2) только в случае, если коэффициенты тепловых потерь p_1 и p_2 будут равны. Если последние обнаруживают различия, то в оценке W_1 появляется ошибка $W_1 - W_2$, пропорциональная разности температур θ, т. е. пропорциональная мощности, развиваемой в каждом калориметрическом элементе.

В случае переменного режима разность $W_1 - W_2$ тем больше, чем больше изменяется разность температур в ходе опыта.

В заключение следует сказать, что метод классической компенсации предполагает равенство коэффициентов потерь и кажущихся теплоемкостей тем более совершенное, чем больше нагрев и чем больше скорость изменения этого нагрева. Напоминаем, что это равенство всегда далеко не идеально (особенно с точки зрения учета кажущихся теплоемкостей).

Можно сравнить только что описанный нами метод компенсации с прямым взвешиванием при помощи чувствительных и точных (т. е. с постоянством показаний, но не равноплечих) весов, на которых, однако, трудно произвести правильное взвешивание. Лучший способ использования таких весов—применить двойное взвешивание, т. е. сохранить постоянную нагрузку на одной из чашек, а на другой уравновесить взвешиваемые массы при помощи эталонных разновесов*.

2. *Компенсация в самом калориметрическом элементе.* Тепловая мощность W_1 компенсируется в самом рабочем калориметре при помощи тепловой мощности точно такой же величины, но противоположного знака. Как правило, в качестве компенсирующего эффекта для эндотермических процессов нами использовался эффект Джоуля.

Для экзотермических процессов используется эффект Пельтье, возникающий при пропускании тока надлежащей силы и надлежащего направления во второй термобатарее. В калориметре-свидетеле не выделяется никакой тепловой мощности; его назначение сводится к тому, чтобы обеспечить постоянство экспериментального нуля при изменении температуры внешней оболочки. В этих условиях разность температур $\theta = \theta_i - \theta_e$ остается близкой нулю так же, как и ошибка $W_1 - W_2$ при оценке тепловой мощности W_1.

---

* В более поздней работе авторы (Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod, Paris, 1958, p. 10) дают следующие разъяснения:

«Один из сдвоенных калориметров (калориметр-свидетель) служит тарой; он остается всегда при температуре термостата, в то время как в другом (в рабочем калориметре), протекает одновременно и изучаемый процесс и компенсирующий тепловой эффект (эффект Джоуля или Пельтье в зависимости от характера изучаемого процесса)».

Термин «двойное взвешивание» обычно применяется в другом смысле и означает взвешивание сначала на одной, потом на другой чашке весов.—*Прим. перев.*

Здесь мы имеем дело с нулевым методом, который дает прекрасные результаты даже тогда, когда оба сдвоенных калориметра обнаруживают значительные различия с точки зрения коэффициентов тепловых потерь и теплоемкости.

Мы избрали именно этот второй метод. Наши приборы — дифференциальные микрокалориметры с электрической компенсацией (за счет эффектов Пельтье и Джоуля), которая дает возможность поддерживать изотермичность на протяжении всего опыта.

г) **Компенсация абсолютная и компенсация приближенная.** Абсолютная компенсация тепловой мощности W_1, выделяющейся в рабочей камере, может быть проведена автоматически. Довольно легко выполняются обслуживающие системы, которые по отклонениям гальванометра производят в каждый момент компенсацию эффектами Джоуля и Пельтье. Эти приборы регистрируют компенсирующий ток, а путем расчета определяется тепловая мощность, выделяющаяся в рабочем калориметре.

Однако автоматические компенсирующие системы (помимо сложности и дороговизны) представляют неудобства, поскольку могут быть причиной ненадежности показаний, особенно нежелательной во время продолжительных опытов.

Мы предпочитаем проводить компенсацию приближенную, но постоянную в течение опыта, причем такую, какую можно оценить с максимальной тщательностью при помощи точных потенциометров и счетчиков времени. Нескомпенсированная часть регистрируется и оценивается по методу, который будет описан ниже. В большей части опытов компенсируется очень точно до 90% энергии, выделяющейся в процессе изучаемого явления. Достаточно после этого оценить нескомпенсированную часть с точностью ~1%, чтобы в измерении всей выделившейся энергии окончательная ошибка составляла только 1/1000.

Для случая приближенной компенсации в самой рабочей камере уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$W = W' + \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}, \qquad (3)$$

где W — означает тепловую мощность, выделяющуюся в рабочей камере за счет изучаемого явления, а W' — мощность, скомпенсированную эффектом Джоуля или Пельтье.

II. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБОРА

а) **Измерение общего количества тепла, выделившегося в течение длительного времени. Прибор-интегратор.** Из уравнения (3) выводится количество теплоты $Q_t^{t'}$, выделившейся в интервале времени между моментами t и t':

$$Q_t^{t'} = \int_t^{t'} W\,dt = \int_t^{t'} W'\,dt + \frac{p}{g}\int_t^{t'} \Delta\,dt + \frac{\mu}{g}\int_t^{t'} d\Delta. \qquad (4)$$

В приведенном выражении для $Q_t^{t'}$ интеграл $\int_t^{t'} W'\,dt$ представляет собой скомпенсированную теплоту, обозначаемую через C. Если компенсирующая мощность W' поддерживается постоянной в течение всего

интервала времени от t до t', то мы имеем $C = W'(t' - t)$. Если изменять W', давая ей значения W'_1, W'_2, ..., W'_i в течение t_1, t_2, ..., t_i, то C определяется как $C = \Sigma W' t_i$.

Во втором члене выражения (4) интеграл $\int_t^{t'} \Delta\ dt$ представляет площадь A между записанной кривой и осью времени от t до t'. Эта площадь представляет собой алгебраическую сумму участков, расположенных по одну и другую стороны от оси времени. Площадь считается положительной, когда она соответствует нагреванию, и отрицательной — в случае охлаждения.

Третий член уравнения (4) содержит интеграл $\int_t^{t'} d\Delta$, который можно заменить разностью $\Delta' - \Delta$ отклонений гальванометра между моментами t и t'. Окончательно имеем

$$Q_t^{t'} = C + \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta). \tag{5}$$

Обсуждение. Все три члена, входящие в выражение (5) для $Q_t^{t'}$, обычно не могут быть определены с одной и той же точностью.

1) Скомпенсированная теплота C поддается наиболее точной оценке, отвечающей точности потенциометрических измерений и измерений электрических сопротивлений. Оба последних члена рассматриваются как поправки; $\frac{p}{g} A$ мы называем поправкой на площадь и $\mu (\Delta' - \Delta)$—поправкой на теплоемкость.

2) Второй член $\frac{p}{g} A$ может быть получен в большинстве случаев с точностью по меньшей мере ~1 %. Здесь требуется использовать предварительную калибровку по отклонению (см. гл. VII); такую калибровку легко выполнить с точностью до нескольких тысячных. Затем следует записать время и измерить площадь A по записанной кривой. Очень часто для определения Q требуется точность 1 %, и тогда нет смысла применять компенсирующие эффекты-«антагонисты». Достаточно просто зарегистрировать один изучаемый тепловой процесс, протекающий в рабочей камере калориметра.

Когда же требуется более высокая точность в измерении, то необходимо проводить компенсацию, не обязательно абсолютно, но по возможности наиболее полно, например на 90—95% Q. Абсолютная ошибка при оценке нескомпенсированного тепла тогда очень мала по отношению к Q.

Чтобы поправка на площадь $\frac{p}{g} A$ была по возможности незначительной, надо, чтобы площадь A была возможно меньшей. Величина A представляет собой алгебраическую сумму участков площади, из которых одни положительны, а другие отрицательны; компенсация должна быть проведена таким образом, чтобы положительные и отрицательные участки были равными. Такой пример компенсации эффектом Пельтье рассмотрен во второй части книги (см. рис. 58).

Следует учесть, что абсолютная ошибка при определении общей площади A складывается из суммы абсолютных ошибок при определении каждого участка; целесообразно, следовательно, получить также возможно малыми каждый из положительных и отрицательных участков площади A.

Наряду с этим заметим, что чувствительность гальванометра входит как в выражение для A, так и в выражение для g, так что ее влияние на

значение поправки на площадь $\frac{p}{g}A$ равно нулю. Однако большие поверхности измеряются, как правило, с точностью относительно более высокой, чем малые, и с этой точки зрения выгодно применять очень чувствительные гальванометры.

Наконец, поправка на площадь тем меньше, чем меньше коэффициент потери p. Это очень важный вывод: прибор, предназначенный для использования в качестве интегратора, должен иметь малые тепловые потери.

3) Хуже всего определяется третий член выражения (5) для $Q_t^{t'}$. Как будет показано в следующей главе, кажущаяся теплоемкость μ зависит от внутренней термической неоднородности, которая связана с теплоемкостью и теплопроводностью веществ, помещенных во внутреннюю оболочку, и с расположением тепловых источников по отношению к этим веществам. Она зависит также от внешней термической неоднородности, которая меняется со скоростью нагрева камеры.

Но поправку на теплоемкость $\frac{\mu}{g}(\Delta' - \Delta)$ очень легко сделать пренебрежимо малой и даже равной нулю, если отклонение гальванометра в момент t' привести к его начальной точке в момент t таким образом, чтобы $\Delta' - \Delta = 0$.

Следует заметить, что этот поправочный член не зависит от продолжительности опыта и что его значение становится все меньше и меньше по отношению к Q, когда опыт распространяется на все большие и большие интервалы времени $t' - t$.

Вышеприведенное обсуждение показывает, что не обязательно производить полную компенсацию, чтобы получить высокую точность. Поправка на площадь может быть вычислена с абсолютной ошибкой, очень малой по отношению к общему количеству измеряемого тепла Q. Что касается поправки на теплоемкость, то она вообще очень мала и в большинстве случаев может быть даже сведена к нулю.

б) **Измерение тепловой мощности. Калориметр-осциллограф.** Рассмотрим кривую, соответствующую выделению в рабочей камере теплоты без компенсации. Кривая изображает с точностью до постоянного фактора g разности температур θ между двумя оболочками в функции времени t. Пусть

$$\Delta = g\theta = \varphi(t).$$

Если в течение определенного интервала времени t_i применять постоянный компенсирующий эффект, то можно из соответствующей записанной кривой простым перемещением координат получить такую кривую, которая была бы записана в течение интервала времени t_i, если бы компенсации не было.

Интересующая нас термокинетическая кривая дает представление о тепловой мощности W в зависимости от времени t. Она выражается уравнением (2) гл. V:

$$W = f(t) = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt} = \frac{p}{g}\left(\Delta + \frac{\mu}{p}\frac{d\Delta}{dt}\right).$$

Нетрудно заметить, что термокинетическая кривая выводится (с точностью до постоянной) при добавлении к каждой ординате произведения $\frac{\mu}{p} = \tau$ на наклон кривой в рассматриваемой точке. τ — константа времени — хорошо определяется, и мы можем легко исправить записанные кривые $(\Delta - t)$, превратив их в термокинетические кривые $(W - t)$.

Для медленных явлений эти поправки малы и кривая, записанная непосредственно, часто сливается с той, которая выражает термокинетику явления.

Для относительно быстрых процессов поправки тем меньше, чем меньше константа времени прибора. Расчет наклона кривой в каждой точке может быть проведен при помощи простого приблизительного изображения касательной или, что предпочтительнее, при помощи приборов—деривографов.

На основании изложенного следует, что способность калориметра функционировать в качестве осциллографа, записи кривых которого приближаются наилучшим образом к действительным термокинетическим кривым, характеризуется малой величиной константы времени в противоположность тому, что нами было найдено для калориметра-интегратора.

Таким образом, при конструировании калориметра-осциллографа надо добиваться следующего.

1. Уменьшить по возможности кажущуюся теплоемкость прибора. Для этого надо не только свести к минимуму количество вещества, которое входит во внутреннюю оболочку и в спаи, контактирующие с этой оболочкой, но и довести также по возможности до малой величины внешнюю и особенно внутреннюю термическую неоднородность. В следующей главе мы увидим, как этого можно достигнуть.

2. Увеличить коэффициент теплообмена p. Целесообразно, чтобы передача теплоты происходила в основном благодаря увеличенному числу термопар. В главе, касающейся чувствительности прибора, мы увидим, что в случае калориметра-интегратора существует ограниченное оптимальное число термопар, соответствующее максимуму чувствительности. В случае же калориметра-осциллографа число термопар, по которым происходит теплообмен, должно быть по возможности наибольшим. Чувствительность калориметра-осциллографа, следовательно, меньше, чем калориметра-интегратора.

Мы используем в наших осциллографических приборах термобатареи, содержащие по 1000 термопар на каждый микрокалориметрический элемент. Можно ввести их и больше.

З а к л ю ч е н и е. Уменьшение константы времени, необходимое для улучшения осциллографических качеств калориметра, соответствует обыкновенно уменьшению чувствительности калориметра.

ГЛАВА

VI

ТЕРМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ

Когда в камере рабочего калориметра находится источник с постоянной тепловой мощностью W, то между различными точками содержимого внутренней оболочки и ее стенкой возникают разности температур; мы называем это состояние «термической неоднородностью». Если поток тепла, идущий из камеры калориметра, компенсировать за счет эффекта Пельтье и затем по достижении совершенной компенсации прервать одновременно действие как источника, производящего тепловой эффект (например, эффект Джоуля), так и компенсирующий процесс (эффект Пельтье), то в течение определенного времени будет регистрироваться еще некоторое количество тепла q, обусловленное термической неоднородностью. Мы показываем, что $q/W = D_i$ — характеристическая константа содержимого калориметрической камеры, называемая коэффициентом внутренней термической неоднородности. Мы рассчитываем D_i для определенных частных случаев; измерение этого коэффициента производится легко и точно.

Существует также внешняя термическая неоднородность, возникающая вследствие нагревания кольцевого пространства между двумя оболочками. Это состояние характеризуется коэффициентом внешней термической неоднородности D_e, который можно уменьшить и сделать пренебрежимо малым, если создать условия, облегчающие отвод теплоты к внешней оболочке.

Кажущаяся теплоемкость калориметра μ определяется как сумма действительной теплоемкости c и Dp (где D — коэффициент общей термической неоднородности, а p — коэффициент теплообмена).

I. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ВО ВНУТРЕННЕЙ ОБОЛОЧКЕ

Мы называем внутренней оболочкой ту, которая находится в контакте с внутренними термоэлектрическими спаями (см. гл. III). Последние изолированы от патрона слоем очень тонкого изолятора (слюда толщиной

0,01 *мм*), представляющего, однако, термическое сопротивление, которое затрудняет прохождение теплового потока из камеры калориметра.

Далее в направлении оси камеры находится серебряный патрон и собственно камера, контакт между которыми всегда несовершенен, и соответствующим «термическим сопротивлением контакта» нельзя пренебрегать.

Наконец, содержимое камеры может включать бо́льшие или меньшие термические сопротивления, расположенные между источниками теплоты и стенкой камеры.

Зная различные термические сопротивления, а также и величину теплового потока, который проходит через них, мы можем, перемножив эти две величины, рассчитать разности температур, установившиеся по ту и другую стороны от этих сопротивлений, когда достигнуто стационарное состояние.

1. Прохождение теплового потока через калориметрическую камеру

Определим, например, разность температур $\Delta\theta_v$ между внутренней и внешней сторонами цилиндрической камеры, радиус которой $R = 0{,}85$ *см* и длина $l = 8$ *см*. Предположим, что камера сделана из стекла толщиной $e = 0{,}03$ *см*; коэффициент теплопроводности стекла $k = 1{,}8\cdot 10^{-3}$ *кал·сек*$^{-1}$·*см*$^{-1}$ *град*$^{-1}$. Зная, что общий поток тепла, исходящий из камеры, равен $W \doteq 0{,}1/3600$ *кал/сек*, ограничивая поверхность стенки боковой частью и предполагая однородное распределение этого потока по всей поверхности, имеем

$$\Delta\theta_v = \left(\frac{1}{R}\,\frac{e}{S}\right)W, \text{ где } S = 2\pi Rl, \tag{1}$$

$$\Delta\theta_v = 1{,}08\cdot 10^{-5}\,°\text{C}.$$

Если пользоваться металлической камерой, а не стеклянной, то эта разность температур становится пренебрежимо малой.

2. Прохождение теплового потока от патрона к внутренним спаям

Прохождение теплового потока через патрон к внутренним спаям происходит тем лучше, чем больше часть (λ) поверхности патрона, покрытой пластинками, содержащими внутренние спаи, и чем меньше толщина электрического изолятора, который отделяет спаи от стенки патрона.

Например, если эта часть $\lambda = 3/5$, толщина изолятора 0,02 *мм* и коэффициент теплопроводности его равен 10^{-4} и если мы примем для других величин те же численные значения, какие были даны в предыдущем примере, то падение температуры $\Delta\theta_s$ между внешней стенкой патрона и поверхностью, занятой спаями, будет

$$\Delta\theta_s = \left(\frac{1}{R}\,\frac{e}{\lambda S}\right)W = 2{,}16\cdot 10^{-5}\,°\text{C}.$$

3. Прохождение теплового потока от калориметрической камеры к патрону

Вследствие несовершенства поверхностей камера и патрон не находятся в идеальном контакте на всем протяжении. Прослойки воздуха, разделяющие их в некоторых местах, имеют относительно повышенное терми-

ческое сопротивление (коэффициент теплопроводности воздуха в 16 000 раз меньше, чем у меди при 0° С). Влияние прослоек уменьшают при использовании металлических камер, чтобы облегчить передачу теплоты, которая теперь переходит от металла к металлу. Трудно оценить падение температуры, соответствующее прохождению теплового потока от камеры к патрону, но при соблюдении описанных ранее предосторожностей можно получить экспериментальные определения термической неоднородности (см. гл. VII), очень хорошо воспроизводимые, а следовательно, термическое сопротивление патрон-камера довольно постоянно.

4. *Распределение температур внутри калориметрической камеры*

Распределение температур внутри камеры зависит одновременно как от содержимого камеры, так и от расположения этого содержимого по отношению к источникам тепла.

а) **Случай, когда содержимым камеры является гомогенная жидкость, выделяющая в каждой точке одну и ту же тепловую мощность.** В наиболее простом случае содержимое камеры гомогенно и является однородным источником теплоты. Подобное, например, имеет место в гомогенной смеси двух жидкостей, которые реагируют между собой с выделением теплоты.

Тепловую мощность, производимую в единице объема, будем обозначать через w.

Предположим прежде всего, что конвекционное движение отсутствует, т. е. что жидкости неподвижны и что выделение теплоты происходит постоянно. Этот простой случай изучался Тианом; ниже мы изложим вкратце основное содержание его работы.

Когда достигнуто стационарное состояние, эквипотенциальные поверхности (для которых температура однообразна) будут представлять собой цилиндры, осью которых служит ось камеры. Рассмотрим два из этих цилиндров C_1 и C_2, длина которых l и радиусы x и $x + dx$. В пространстве между C_1 и C_2 выделяется тепловая мощность

$$dW = 2\pi x\, dx\, l w, \tag{2}$$

целиком рассеивающаяся в форме элементарного теплового потока $d\varphi$, направленного к стенке камеры. (Мы пренебрегаем теплотой, которая рассеивается через основание жидкой колонки, эта теплота ничтожна по сравнению с той, которая уходит с боковой поверхности.)

В результате между цилиндром C_2 и стенкой камеры возникает разность температур ε.

Рассмотрим затем два новых цилиндра C_3 и C_4 с радиусами y и $y + dy$, расположенными между C_2 и стенкой камеры, такой же высоты и с той же осью. Прохождение элементарного теплового потока через прослойку между C_3 и C_4 создает между этими цилиндрами падение температуры $d^2\varepsilon$ согласно уравнению

$$d^2\varepsilon = \left(\frac{1}{R}\frac{dy}{2\pi y l}\right) d\varphi. \tag{3}$$

Двойным интегрированием определяем ε_x — превышение температуры на расстоянии x от оси над температурой стенки камеры:

$$\varepsilon_x = \frac{w}{R}\int\limits_X^R x\,dx\int\limits_X^R \frac{dy}{y} = \frac{w}{R}\int\limits_X^R x\,dx\,[\lg y]_x^R = \frac{w}{k}\int\limits_X^R x\lg\frac{R}{x}\,dx,$$

$$\varepsilon_x = \frac{w}{R}\left[\frac{x^2}{2}\lg\frac{R}{x}+\frac{x^2}{4}\right]_X^R = \frac{w}{k}\left(\frac{R^2}{4}-\frac{X^2}{2}\lg\frac{R}{X}-\frac{X^2}{4}\right). \tag{4}$$

Максимум функции, стоящей в скобках, имеет место для $X = 0$, что соответствует наибольшей разности температур

$$\varepsilon_0 = \frac{w}{k}\frac{R^2}{4}. \tag{5}$$

Возьмем уже приводившиеся численные данные: радиус цилиндрической камеры равен 0,85 *см*, высота ее — 8 *см*, содержимое камеры — 10 *см*^{3} жидкости; $W = 0{,}1/3600$ *кал/сек*, или $w = 0{,}01/3600$ *кал/сек*; $k = 1{,}4\cdot10^{-3}$ *кал/сек·см·град* (предполагаем, что в камере вода или разбавленный водный раствор).

По этим данным рассчитываем значение ε_0:

$$\varepsilon_0 = \frac{0{,}01}{3600\cdot1{,}4\cdot10^{-3}}\cdot\frac{0{,}85^2}{4} = 0{,}36\cdot10^{-3}\,^\circ\mathrm{C}.$$

Можно рассматривать среднюю разность температур ε_m между средней температурой содержимого камеры и температурой стенки как частное от деления на теплоемкость содержимого камеры того количества тепла, которое высвобождается при понижении температуры всего содержимого камеры до температуры стенки.

Обозначим через γ удельную теплоемкость единицы объема содержимого калориметрической камеры.

Между обоими цилиндрами одной и той же оси и радиусов X и $X + dX$ количество высвободившегося тепла dq равно

$$dq = 2\pi X\,dX l\gamma\varepsilon_x$$

или, подставляя значение ε_x, полученное из уравнения (4), получим

$$dq = \frac{\pi w l\gamma}{k}\left(\frac{R^2}{2}-X^2\ln\frac{R}{X}-\frac{X^2}{2}\right)X\,dX.$$

Для всей жидкости этот избыток теплоты, накопившейся вследствие плохой теплопроводности системы, будет равен

$$Q = \frac{\pi w l\gamma}{k}\int\limits_0^R\left(\frac{R^2X}{2}-X^3\ln\frac{R}{X}-\frac{X^3}{2}\right)dX =$$

$$= \frac{\pi w l\gamma}{k}\left[\frac{R^2X^2}{4}-\frac{X^4}{4}\ln\frac{R}{X}-\frac{X^4}{16}-\frac{X^4}{8}\right]_0^R = \frac{\pi w l\gamma}{16k}R^4. \tag{6}$$

Но превышение средней температуры содержимого камеры над температурой ее поверхности равно частному от деления Q на теплоемкость содержимого камеры $\pi R^2 l\gamma$, а значит,

$$\varepsilon_m = \frac{Q}{\pi R^2 l\gamma} = \frac{wR^2}{16k} = \frac{\varepsilon_0}{4}. \tag{7}$$

Этот исключительно простой результат ($\varepsilon_m = \varepsilon_0/4$) в применении к предыдущему численному примеру дает

$$\varepsilon_m = 0{,}09 \cdot 10^{-3}\,^{\circ}\mathrm{C}.$$

Влияние конвекции. В действительности жидкость не неподвижна. Наиболее теплая часть жидкости, расположенная по оси калориметрической камеры, распространяется по направлению к стенке, где находится наиболее холодная зона. Это явление трудно поддается оценке; но оно стремится выравнять температуры внутри камеры, и следовательно рассчитанное выше значение ε_m будет еще меньшим.

б) **Случай, когда содержимое калориметрической камеры представляет собой трубку из плохо проводящего материала; ось трубки, нагреваемой изнутри, совпадает с осью камеры.** Представим себе трубку с толстыми стенками, коаксиальную с калориметрической камерой, закрытую с обоих концов и нагреваемую по оси источником тепла с постоянной тепловой мощностью (эффектом Джоуля или лучше радиевой иглой). Трубка погружена в жидкость, которая обеспечивает хороший тепловой контакт со стенкой камеры (рис. 24).

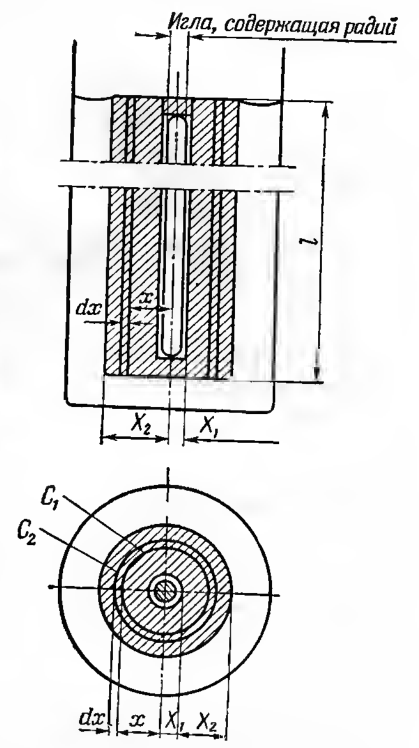


Рис. 24. Источник тепла помещен вдоль оси толстой трубки, изготовленной из плохо проводящего материала. Между внутренней и внешней стенками трубки устанавливается разность температур $\Delta\theta$.

Мы будем рассматривать только тот тепловой поток, который распространяется через боковые стенки этой трубки, пренебрегая распространением теплоты через основание и верхнюю часть. Направление теплового потока таким образом радиально и перпендикулярно оси. Представим себе два цилиндра C_1 и C_2 (оси которых совпадают с осью трубки), радиусами x и $x + dx$ и длиной l, через которые изнутри трубки проходит тепловой поток φ. По закону Фурье,

$$\varphi = kA\frac{d\theta}{dx},$$

где A — поверхность рассматриваемых бесконечно близких цилиндров и $d\theta$ — разность температур между этими двумя цилиндрами:

$$A = 2\pi xl, \quad \varphi = 2k\pi xl\frac{d\theta}{dx}. \tag{8}$$

Следовательно,

$$\frac{2k\pi l}{\varphi}\,d\theta = \frac{dx}{x}.$$

Обозначив через x_1 и x_2 радиусы цилиндров, представляющих внутреннюю и внешнюю стенки трубки, и через $\Delta\theta$ разность температур между этими

стенками, получаем

$$\frac{2k\pi l}{\varphi}\Delta\theta = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dx}{x} = \ln\frac{X_2}{X_1},$$

$$\Delta\theta = \frac{\varphi}{2k\pi l}\ln\frac{X_2}{X_1}. \qquad (9)$$

Численный пример. Предположим, что имеем трубку из стекла, для которой $k = 1{,}8\cdot10^{-3}$; радиусы X_1 и X_2 равны соответственно 0,1 и 0,4 *см*; $l = 5$ *см*; $\varphi = \frac{0{,}1}{3600}$ *кал/сек*. Находим

$$\Delta\theta = 0{,}68\cdot10^{-3}\,^\circ\text{C}.$$

Рассчитаем теперь количество теплоты, высвободившейся после выключения теплового источника, когда температура всей рассматриваемой толстой трубки понижается до температуры внешней стенки.

Введем понятие γ — теплоемкость единицы объема вещества трубки.

Между двумя цилиндрами с одной и той же осью и радиусами x и $x + dx$ количество высвободившейся теплоты dq равно

$$dq = 2\pi x\,dx\,l\gamma\varepsilon_x,$$

где ε_x — превышение температуры цилиндра с радиусом x по сравнению с температурой внешней стенки трубки. Заменяя X_1 на x в уравнении (9), получаем

$$\varepsilon_x = \frac{\varphi}{2k\pi l}\ln\frac{X_2}{x}.$$

Имеем, таким образом,

$$dq = \frac{\varphi\gamma}{k}x\ln\frac{X_2}{x}dx.$$

Общее количество высвободившегося тепла равно

$$Q = \frac{\varphi\gamma}{k}\int_{X_1}^{X_2} x\ln\frac{X_2}{x}dx = \frac{\varphi\gamma}{k}\left[\frac{x^2}{2}\ln\frac{X_2}{x} + \frac{x^2}{4}\right]_{X_1}^{X_2} =$$

$$= \frac{\varphi\gamma}{k}\left(\frac{X_2^2}{4} - \frac{X_1^2}{2}\ln\frac{X_2}{X_1} - \frac{X_1^2}{4}\right). \qquad (10)$$

Численный пример к предыдущему случаю. Примем $\gamma = 0{,}20$. Тогда $Q = 0{,}94\cdot10^{-4}$ *кал* или около 10^{-4} *кал*.

в) **Общий случай. Понятие о теплоте внутренней термической неоднородности и коэффициенте внутренней термической неоднородности.** Оба предыдущих примера делают очевидными следующие соображения. Пусть источник тепла в камере калориметра имеет постоянную тепловую мощность W. Тогда в содержимом внутренней оболочки после достижения теплового равновесия имеет место температурное неравенство. Когда выключают источник тепла, то при охлаждении внутренней оболочки выделяется не только то количество тепла, которое соответствует произведению действительной теплоемкости на разность температур между внутренней и внешней оболочками, но также и дополнительное количество теплоты Q_i, которое вызвано тем, что различные точки внутренней оболочки не находились при периферической температуре. Можно рассматривать Q_i как количество теплоты, которое выделилось бы, если бы теплопроводность

всех веществ, составляющих внутреннюю оболочку, была бесконечно большой. Мы называем Q_i теплотой внутренней термической неоднородности.

Рассмотрим теперь все гетерогенное содержимое внутренней оболочки, подвергающееся действию источника тепла с постоянной тепловой мощностью W, когда достигнуто стационарное состояние.

Эквипотенциальные поверхности и линии теплопроводности, которые им перпендикулярны, имеют тогда форму, не зависящую от W, а зависящую только от содержимого внутренней оболочки и от расположения составных частей этого содержимого по отношению к источнику тепла. Когда тепловая мощность делается равной λW вместо W, то температурные градиенты $d\theta/dx$ в каждой точке умножаются также на λ в соответствии с линиями теплопроводности; умножаются также и отклонения температур ε между каждой точкой содержимого и каждой точкой стенки внутренней оболочки, находящейся на одной и той же линии теплопроводности. В результате получается, что после выключения источника тепла температура в каждой точке становится равной температуре стенки внутренней оболочки, а количества теплоты $dq = \varphi\varepsilon\, dv$, задерживавшиеся в каждом элементе объема dv, умножаются на λ, так же как и сумма количеств теплоты dq, распределенных по всему объему калориметрической камеры.

В конечном счете для камеры с определенным содержимым и для источника тепла, расположенного всегда одинаково по отношению к этому содержимому, имеет место следующая зависимость между теплотой термической неоднородности Q и тепловой мощностью W, которая вызывает эту неоднородность:

$$Q_i = D_i W. \tag{11}$$

Здесь D_i — коэффициент внутренней термической неоднородности, имеющий размерность времени. Это характеристическая константа тепловых свойств внутренней оболочки. Коэффициент D_i не зависит от чувствительности микрокалориметра.

II. ВНЕШНЯЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ

Прохождение теплового потока $p\theta$ от внутренней оболочки к внешней приводит к накоплению теплоты в материалах, находящихся между этими двумя оболочками (в проволоках термопар, электрических изоляторах, держателях проволок или патрона и т. д.).

Это количество аккумулированной теплоты частично задерживается в калориметрической камере и после прекращения какого-либо теплового эффекта. Другая часть отводится к внешней оболочке, температура которой поддерживается постоянной.

Таким образом, внутренняя оболочка подвергается воздействию только части теплоты, аккумулированной между обеими оболочками. Эта часть и представляет внешнюю термическую неоднородность.

Она зависит от продолжительности нагрева калориметрической камеры. В опыте малой продолжительности воздействию теплоты внешней термической неоднородности подвергается внутренняя оболочка только в непосредственной близости к межоболочному пространству, но эта зона расширяется по направлению к стенке калориметра, когда продолжительность нагревания увеличивается.

Вот почему внешнюю термическую неоднородность труднее изучить, чем внутреннюю, которая не зависит от продолжительности нагревания.

И та и другая величина проявляется в увеличении кажущейся теплоемкости калориметра, которая возрастает с продолжительностью нагревания в случае внешней термической неоднородности.

В самом деле, в калориметрическом опыте с малой продолжительностью измеренная кажущаяся теплоемкость (см. гл. VIII) минимальна; она достигает максимального значения по истечении нескольких часов нагревания. Так, пользуясь первоначальной конструкцией прибора Тиана с камерой, содержащей 5 *см*^{3} воды, мы получили следующие данные: $\mu_0 = 13{,}6$ *кал/град* в опыте, продолжавшемся менее 5 *мин*, и $\mu_\infty = 15{,}0$ *кал/град* в опыте, продолжавшемся более 6 *час*. Таким образом, относительное изменение составляет около 10%.

Если при использовании прибора в качестве интегратора (см. гл. V) не возникает необходимости в точном определении μ, то дело обстоит иначе при употреблении калориметра в качестве осциллографа. Действительно, в последнем случае надо ординаты Δ записанной кривой исправлять на величину $\frac{\mu}{p}\frac{d\Delta}{dt}$, а для этого надо знать μ для различной продолжительности нагревания.

Поэтому при конструировании наших новых приборов мы старались по возможности уменьшить внешнюю термическую неоднородность. Мы руководствовались при этом экспериментальным определением $\mu_\infty - \mu_0$. Было достигнуто значительное улучшение, когда мы заменили компактный пучок проволок, окружавший калориметрическую камеру прибора Тиана (см рис. 9), совокупностью голых, коротких проводников, равномерно звездообразно расположенных вокруг камеры. При таком устройстве отвод теплоты к внешней оболочке происходит гораздо легче. В то же время необходимо создать хороший тепловой контакт внешних спаев с металлическим блоком, в котором одновременно должна быть обеспечена и электрическая изоляция. Последнее достигается припаиванием проволок к широким серебряным пластинкам, покрытым тонким листком слюды (0,01 *мм*) и сильно зажатым между медными шайбами, находящимися в контакте с металлическим блоком (см. рис. 8).

Наконец, следует свести до минимума размеры опоры и изоляторов в местах контакта внутренних спаев. Нужно отказаться от применения изолирующих материалов (стекла или пластических масс), в которые погружены внутренние спаи, и вообще следует довести до минимума тепловую инерцию внутренних спаев и защитных материалов.

В наших последних приборах внешняя термическая неравномерность доведена до нуля, что проверяется при измерении кажущихся теплоемкостей, которые становятся одинаковыми независимо от продолжительности нагрева.

III. ВНЕШНЯЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ, ВЫЗВАННАЯ ПРОХОЖДЕНИЕМ ТОКА, СОЗДАЮЩЕГО ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ

Как уже было показано (см. гл. I), прохождение тока в термобатарее вызывает одновременно с эффектом Пельтье, локализованным в спаях, и эффект Джоуля в проволоках термопар. Теплота, создающаяся за счет эффекта Джоуля, частично подводится к внешним и внутренним спаям, частично аккумулируется в изоляторах и защитных материалах. Последняя часть приводит к внешней термической неоднородности, вызванной эффек-

том Пельтье; она была значительна в первоначальном приборе Тиана, в котором компактный пучок проволок и изоляторов окружал внутреннюю оболочку, что подтверждается следующим образом.

Рассмотрим эффект Пельтье, за счет которого производится охлаждение внутренней оболочки. При выключении тока i, вызывающего эффект Пельтье, одновременно прекращается и охлаждение внутренних спаев, но затем в течение определенного интервала времени наблюдается очень заметное нагревание, вызванное проводимостью к внутренней стенке части теплоты, аккумулированной в процессе прохождения тока i в проволоках термопар.

Чтобы избежать этого накопления теплоты, достаточно, во-первых, довести до минимума использование изоляторов и защитных материалов проволок термопар и, во-вторых, облегчить проводимость теплоты к внешней оболочке, как мы на это указывали выше, чтобы сделать незаметной внешнюю неоднородность, вызванную эффектом Пельтье, даже для токов, относительно больших, около 100 *ма* (обычно мы используем для эффекта Пельтье силу тока порядка 1 *ма*).

Такое устройство позволило установить, что ток (см. гл. I), для которого охлаждение эффектом Пельтье внутренней оболочки точно компенсируется нагревом вследствие сопровождающего эффекта Джоуля, делается значительно большим в наших новых приборах, чем в калориметре Тиана.

В то время как в приборе Тиана этот ток был равен 90 *ма*, в наших последних приборах он составлял около 0,5 *а*. Вследствие этого поправка на эффект Джоуля для тока Пельтье очень мала, и поэтому отпала необходимость в ее точной оценке.

IV. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

Теплоту общей термической неоднородности мы понимаем как сумму внутренней и внешней теплот термической неоднородности. Частные от деления этих теплот на тепловую мощность W определяют коэффициенты общей (D), внутренней (D_i) и внешней (D_e) термической неоднородности. По определению,

$$D = D_i + D_e. \tag{12}$$

Общая термическая неоднородность легко измеряется следующим образом.

В рабочую камеру калориметра вводится источник постоянной тепловой мощности (например, за счет эффекта Джоуля); эта мощность точно компенсируется эффектом Пельтье, что легко достигается с помощью реостата, включенного **в цепь**, создающую эффект Пельтье, таким образом, чтобы зайчик гальванометра совпадал с экспериментальным нулем.

Затем одновременно оба противоположных эффекта прерываются, после чего наблюдается и регистрируется нагревание калориметра. По площади, ограниченной полученной кривой, измеряется теплота общей термической неоднородности Q, откуда рассчитывается коэффициент общей термической неоднородности:

$$D = \frac{Q}{W}. \tag{13}$$

В самом деле, при компенсации внешняя и внутренняя оболочки находились при одной и той же температуре. После же одновременного

прекращения действия противоположных эффектов Джоуля и Пельтье наблюдается выделение аккумулированной теплоты (теплоты термической неоднородности) в форме регистрируемого теплового потока. Когда снова одновременно начинают действовать эффекты Джоуля и Пельтье, взаимно компенсирующиеся при термическом равновесии, то вторая записываемая кривая получается идентичной с первой, но расположенной в обратном направлении (наблюдается охлаждение).

Обе кривые (нагревания и охлаждения), соответствующие выключению или включению токов, производящих противоположные эффекты Джоуля и Пельтье, в совершенстве взаимно налагаемы при условии, если внешняя термическая неоднородность, вызванная прохождением тока Пельтье, равна нулю. Это имеет место в наших последних приборах, в которых проволоки термопар расположены по описанной выше схеме.

В гл. VII (разд. В) приводится пример определения коэффициента общей термической неоднородности. В наших новых приборах этот коэффициент является в то же время и коэффициентом внутренней термической неоднородности, поскольку для них коэффициент внешней термической неоднородности практически равен нулю.

V. КАЖУЩЕЕСЯ УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАЛОРИМЕТРА, ВЫЗВАННОЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

Мы показали, что термическая неоднородность представляет собой аккумулирование теплоты; вследствие этого кажется, что теплоемкость системы больше, чем она есть на самом деле.

Предположим, что в рабочей камере калориметра выделяется постоянная тепловая мощность W. При тепловом равновесии температура стенки внутренней оболочки выше температуры внешней на величину θ. Тогда

$$W = p\theta.$$

Когда тепловая мощность W увеличивается на dW, то θ увеличивается на $d\theta$; при тепловом равновесии имеем, следовательно, $dW = p\,d\theta$.

Если бы в содержимом внутренней оболочки была достигнута температурная однородность, то количество тепла, приобретенное вследствие этого, было бы просто равно $dq = c\,d\theta$, где c — действительная теплоемкость содержимого внутренней оболочки.

Но надо учитывать также термическую неоднородность, которой соответствует дополнительное аккумулирование теплоты, равной, согласно уравнению (13), $dQ = D\,dW = Dp\,d\theta$.

Общее количество теплоты, полученное внутренней оболочкой,

$$dq + dQ = c\,d\theta + Dp\,d\theta = (c + Dp)\,d\theta.$$

Все происходит, следовательно, так, как будто действительная теплоемкость c увеличилась на Dp и приняла кажущееся значение μ, причем

$$\mu = c + Dp. \qquad (14)$$

Мы приходим, таким образом, к следующему соотношению:

$$\frac{\mu - c}{\mu} = D\frac{p}{\mu} = \frac{D}{\tau}. \qquad (15)$$

Значение кажущейся теплоемкости μ определяется экспериментально. Зная константу времени τ, можно рассчитать по уравнению (14) значение действительной теплоемкости c.

ГЛАВА

VII

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МИКРОКАЛОРИМЕТРА

Существуют различные методы калибровки, позволяющие определить константы микрокалориметра.

При использовании наших микрокалориметров (интеграторов или осциллографов) необходимо знать их основные характеристики — константы, фигурирующие в уравнении (3) гл. V:

$$W = P + \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}, \qquad (1)$$

т. е. три константы: P, p/g и μ/g.

Кроме этих основных коэффициентов, следует определить величину g (необходимую для расчета p и μ), константу времени τ, которая легко доступна измерению и значение которой служит для проверки определений p/g и μ/g $\left(\text{поскольку } \tau = \frac{\mu}{p} = \frac{\mu/g}{p/g}\right)$, а также коэффициенты термической неоднородности. При изучении явлений баллистического характера необходимо знать $\Delta m/Q$, т. е. отношение Δ_m максимального отклонения, записанного после резкого выделения теплоты в калориметрической камере, к этому количеству теплоты Q.

До помещения калориметрического блока в термостат необходимо также выполнить некоторые предварительные измерения.

I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ ДО МОНТАЖА МИКРОКАЛОРИМЕТРА

1. *Термоэлектрическая сила термопар (температурный коэффициент т. э. д. с.).* Значение термоэлектрической силы термопар задается конструктором прибора или определяется по таблицам констант, если природа применяемых металлов или сплавов хорошо известна. Измерение т. э. д. с. можно легко выполнить, если имеются образцы проволок, составляющих термоэлектрические батареи. Достаточно изготовить термопару, спаи которой находились бы в контакте с металлическими массами; погружаем одну из

них в тающий лед, другую в баню с известной температурой и измеряем при помощи потенциометра возникшую термоэлектродвижущую силу.

2. *Сопротивление термоэлектрических батарей.* Измерение сопротивления каждой термобатареи дает подтверждение адекватности батарей, включенных навстречу друг другу (в дифференциальной схеме). Кроме того, знание этих сопротивлений необходимо для расчета $g = \Delta/\theta$, отношения гальванометрического отклонения к разности температур между спаями внутренней и внешней оболочек.

3. *Изучение гальванометров.* Каждый гальванометр должен быть изучен с точки зрения его электросопротивления и чувствительности. Магнитный шунт гальванометра должен быть предварительно выверен, а сам гальванометр должен быть установлен в нормальных условиях использования вблизи критического сопротивления. Чувствительность измеряется по силе тока i, вызывающей отклонение зайчика гальванометра на 1 *мм* шкалы, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца.

Отмечают также период колебаний в разомкнутой цепи каждого гальванометра. В случае замены нити подвеса простым измерением нового периода колебаний определяют новую чувствительность; она обратно пропорциональна квадрату периода колебаний.

4. *Сопротивление изоляции.* Для различных термобатарей должны быть измерены сопротивления изоляции (между серебряным патроном и термопарой, а также металлическим блоком и термопарой). Эти сопротивления необходимо регулярно проверять.

Численный пример. Возьмем, например, константы дифференциального микрокалориметра, содержащего в каждом элементе 144 спая железо — константан, распределенные в двух батареях: одна содержит 16 и другая — 128 спаев.

Термосила термопар при 17° составляет $50 \cdot 10^{-6}$ *в/град*.

Сопротивление двух термоэлектрических батарей, состоящих из 128 спаев, смонтированных навстречу друг другу, равно 70 *ом*.

Гальванометр Цернике (фирмы Кипп) имеет сопротивление 53,6 *ом*. Чувствительность $2{,}73 \cdot 10^{-10}$ *а* при отклонении 1 *мм* на расстоянии 1 *м* от зеркальца. Период колебания 2,2 *сек*.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХ ОСНОВНЫХ КОНСТАНТ ПРИБОРА

1. *Измерение отношения p/g (калибровка по отклонению)*

В рабочую камеру калориметра вводится постоянная тепловая мощность W без применения компенсирующего эффекта Пельтье ($P = 0$). При установившемся тепловом режиме (т. е. когда $\frac{d\Delta}{dt} = 0$) наблюдаем постоянное и довольно устойчивое отклонение зайчика гальванометра Δ.

Основное уравнение (1) принимает тогда следующий вид:

$$W = \frac{p}{g}\Delta,$$

откуда

$$\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}.$$

Отношение p/g представляет, таким образом, тепловую мощность, которую нужно непрерывно вводить для поддержания отклонения зай-

чика гальванометра, равным 1 *мм*. Чтобы определить p/g, необходимо записывать отклонения в зависимости от времени. Сначала находится линия экспериментального нуля OA (рис. 25), потом в рабочий калориметр вводят постоянную тепловую мощность W (либо эффектом Джоуля, либо поместив вдоль оси калориметрической камеры иглу, содержащую радий). Производится запись кривой ABC, которая стремится стать параллельной оси времени, представляющей одновременно продолжение записи экспериментального нуля. Достигается постоянное отклонение $\Delta = Aa$.

Чтобы убедиться, что это отклонение получено правильно, в калориметрическую камеру в продолжении нескольких секунд вводится небольшой избыток теплоты, достаточный для того, чтобы кривая в течение короткого времени приблизилась с другой стороны асимптоты

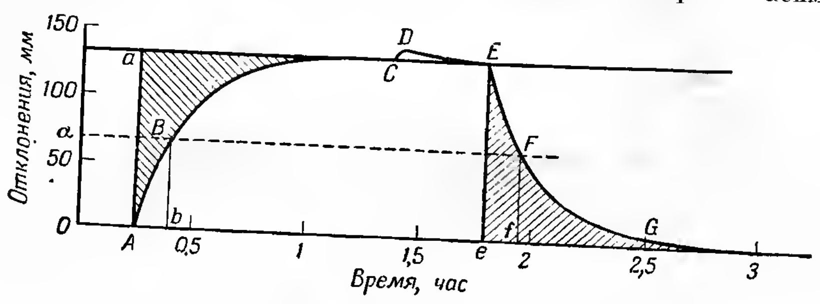


Рис. 25. Измерение отношения $\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$.

OA — экспериментальный нуль; $Oa = Aa/2$ — предельное полуотклонение; $Ab = ef$ — время полуотклонения.

(CDE на рис. 25). По истечении определенного времени, когда положение зеркальца существенно больше не изменяется, получаем второе значение Δ со стороны избытка Ee, которое сравниваем с первым значением, полученным со стороны недостатка.

Эффект Джоуля, легко регулируемый, дает возможность очень удобно вводить в калориметрическую камеру ту или иную тепловую мощность W. Но он представляет, однако, и некоторые неудобства.

1. Соединительные проволоки, связывающие нагревательное сопротивление рабочей камеры с расположенным вне калориметра участком цепи, создают пути для отвода тепла, а количество отводимой теплоты представляет собой возрастающую функцию температурного градиента, установившегося между сопротивлением нагревателя и внешней средой.

Мы можем уменьшить тепловые потери и сделать их постоянными, пропустив соединительные проволоки внутри блока-термостата и расположив их в хорошем тепловом контакте с ним так, чтобы именно от него заимствовать бо́льшую часть теплоты, выводимой наружу. Мы исключаем таким образом тепловую потерю со стороны калориметрической камеры, вызванную разностью температур между блоком и внешней средой, но не ту, которая происходит вследствие более высокой температуры сопротивления нагревателя по сравнению с блоком. Эта предосторожность тем более важна, чем более отличаются температуры блока-термостата и внешней среды. Однако монтаж калориметрических камер при этом осложняется и создаются затруднения в получении хороших электрических контактов.

2. Применение эффекта Джоуля позволяет использовать наши приборы только в лабораториях, хорошо оборудованных для электрических измерений. В самом деле, для точного измерения эффекта Джоуля необходимо знание сопротивления нагревателя и разности потенциалов, определение которых требует наличия эталонов и дорогих приборов, а также применения относительно тонких методов исследования. С другой стороны, эти калибровки должны быть проведены при различных температурах использования прибора, вследствие чего необходимо вводить довольно сложные поправки на температуру.

Радиоактивные вещества с большим периодом распада позволяют значительно упростить эту калибровку по отклонению и получить постоянную тепловую мощность W, независимую от температуры.

Применение радиоактивного эталона (Кальве, Буавинэ, 1954, *а*). Мы применяем в качестве эталона тепловой мощности радий, находящийся в радиоактивном равновесии.

В настоящий момент мы рассматриваем этот источник не как абсолютный эталон, а как совершенно постоянный источник тепла, сравнимый с хорошо определяемым эффектом Джоуля. Поступая так, мы не считаемся с особенностями поглощения различных излучений.

Сравнение радиоактивного источника с эффектом Джоуля производится в микрокалориметре, внутренняя температура которого одинакова с внешней температурой, что позволяет пренебречь передачей тепла по соединительным проводам. В рабочую камеру мы помещаем электрическое сопротивление, которое служит для получения эффекта Джоуля, и располагаем по оси этой камеры небольшой чехол, предназначенный для введения радиоактивного источника.

После записи экспериментального нуля вводим в чехол радиоактивный источник, подвешенный на шелковой нитке. При достижении теплового равновесия записываем отклонение Δ; затем удаляем радиоактивный источник и включаем нагреватель с постоянной тепловой мощностью W', которая вызывает отклонение Δ', близкое к Δ. При этом сравнении определяется тепловая мощность E, создаваемая радиоактивным источником.

Если период распада радиоактивного источника очень велик, как это имеет место в случае радия, находящегося в радиоактивном равновесии с продуктами распада, то мы имеем тогда эталон тепловой мощности, независимый от температуры и исключительно простой и надежный в работе.

Для того чтобы такая калибровка была приемлемой, достаточно, чтобы вторичные эффекты (радиохимические или фотоэлектрические), вызванные облучением реакционной среды и термопар (излучением, не поглощенным в чехле радиоактивного источника), были пренебрежимы в условиях опыта: слабые радиоактивные источники от 0,5 до 10 *мкюри* помещаются в чехлы, которые поглощают целиком α- и β-лучи, а также мягкие γ-лучи.

Несмотря на изменение содержимого калориметрической камеры (мы брали воду, парафиновое масло, толуол, муфту из фильтровальной бумаги и т. д.) и использование камер стеклянных, алюминиевых и из нержавеющей стали, отклонения Δ были одними и теми же, а кривая точно накладывалась на полученную с эффектом Джоуля, если только содержимое калориметрической камеры оставалось одним и тем же.

В частности (рис. 26), фазы возрастания A и спада B были одинаковы. Отсюда можно заключить, что в калориметрической камере температурное поле было одним и тем же в обоих случаях, т. е. не было пери-

ферического доступного измерению эффекта, соответствующего термическому или фотоэлектрическому поглощению в термопарах.

Рис. 26 дает представление о применяемом очень простом способе: радиоактивный источник R подвешен на длинном стеклянном стержне, заканчивающемся пришлифованной пробкой B; последняя закрывает маленькую тонкостенную пробирку T, пропущенную через пробку камеры.

Примеры. 1) Применение эффекта Джоуля для калибровки по отклонению. Для тепловой мощности, создаваемой эффектом Джоуля,

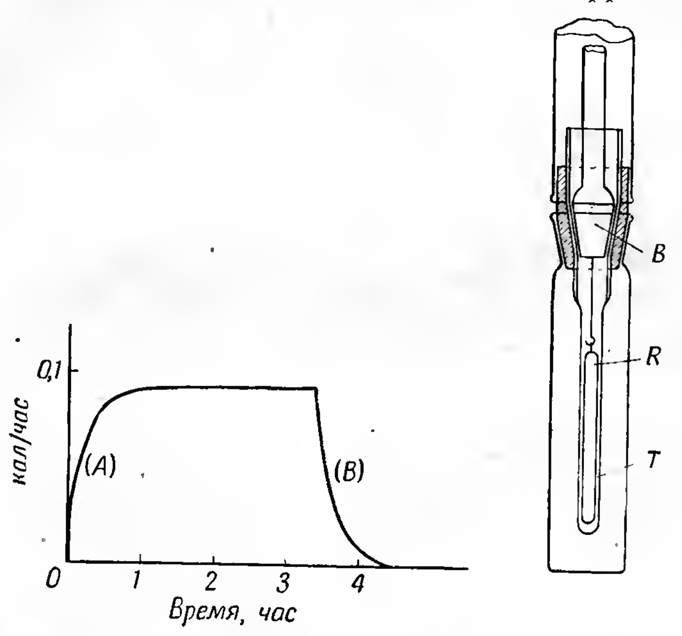


Рис. 26. Калибровка по отклонению; используется радиоактивный источник.

равной $1{,}445 \cdot 10^{-5}$ *кал·сек*$^{-1}$, при термобатарее из 128 спаев и с предыдущими данными, мы получаем отклонение 85,3 *мм* (по шкале, удаленной на 1 *м* от зеркальца). Для отклонения в 1 *мм* тепловая мощность должна быть равна $1{,}694 \cdot 10^{-7}$ *кал·сек*$^{-1}$, или 0,709 *мквт*.

2) Применение радиоактивного источника. С источником около 0,60 *мкюри* отклонение зайчика составляет $170 \pm 0{,}3$ *мм*, что соответствует $28{,}7 \cdot 10^{-6}$ *кал·сек*$^{-1}$ (приблизительно 170 *кал·сек*$^{-1}$ на 1 *г* радия).

Замечание. Отметим, что микрокалориметр позволяет сравнить с относительной точностью порядка 0 002 два однотипных радиоактивных источника, помещенных в одинаковые условия поглощения.

2. *Измерение отношения* μ/g

1-й метод. Чтобы получить отношение μ/g, следует воспользоваться той же кривой рис. 25, что и при предыдущей калибровке (калибровке по отклонению). Изучая участок EeG (заштрихованную часть), воспользуемся уравнением (5) гл. V:

$$Q_t^{t'} = C + \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta), \qquad (2)$$

которое выражает количество теплоты $Q_t^{t'}$, выделившееся в калориметрической камере в интервале времени от t до t', причем t — момент прекращения подачи постоянной тепловой мощности W, а t' — момент, начиная с которого записанная кривая сливается с экспериментальным нулем.

Между этими двумя моментами в камере никакого тепла не выделяется, следовательно, $Q_t^{t'} = 0$.

Так как в опыте не производилось компенсации за счет эффектов Джоуля или Пельтье, то и $C = 0$. Окончательно уравнение (2) можно записать так:

$$0 = \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta).$$

Здесь A — заштрихованная площадь EeG и $\Delta - \Delta'$ — ордината Ee записанной кривой в момент t. Значение μ/g рассчитывается по формуле

$$\frac{\mu}{g} = \frac{p}{g} \frac{A}{\Delta - \Delta'},$$

причем p/g уже известно.

2-й метод. Используем константу времени $\tau = \mu/p$, которая определяется при помощи записанной кривой (см. рис. 25); на этой кривой измеряем время полуотклонения $ef = T$. Имеем

$$\tau = \frac{T}{\ln 2} = \frac{T}{0{,}69}.$$

Замечаем, что $\tau = \frac{\mu/g}{p/g}$. Зная τ и p/g, находим μ/g.

Как мы уже показывали в конце предыдущей главы, μ есть сумма двух слагаемых: действительной теплоемкости c и Dp (произведения коэффициента термической неоднородности D на коэффициент тепловой потери p).

Сам коэффициент термической неоднородности равен сумме коэффициентов внутренней D_i и внешней термической неоднородности D_e. Последний же зависит, как правило, от продолжительности нагревания. Поэтому необходимо измерять μ/g для случаев различной продолжительности нагревания; кратковременный нагрев, как и очень длительный, дает предельные значения $(\mu/g)_0$ и $(\mu/g)_\infty$.

Мы уже отмечали, что в наших новых приборах, для которых внешняя термическая неоднородность равна нулю, μ/g сохраняет постоянное значение; это значительно облегчает исправление записанных кривых, необходимое для правильного представления (с точностью до постоянной) о термокинетике явления $W = f(t)$.

Численный пример. Для вышеописанного калориметра

$$\frac{\mu}{g} = 1{,}39 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{мм}^{-1}.$$

3. Измерение P (эффект Пельтье)

Тепловая мощность P, поглощаемая эффектом Пельтье в охлаждающихся спаях, пропорциональна силе тока i и числу спаев n, составляющих батарею. Для очень слабого тока i практически соблюдается равенство

$$P_0 = \pi n i. \tag{3}$$

Необходимо, однако, учитывать эффекты Джоуля, которые накладываются на эффект Пельтье. В разд. II гл. I мы видели, что достаточно для этого ввести в выражение P поправочный фактор $(1—i/I)$; в этом выражении I представляет собой ток, при котором теплота, возникающая в спаях за счет эффекта Джоуля, точно компенсирует эффект Пельтье.

Тогда получаем исправленное значение P, пригодное для более сильных токов:

$$P = \pi n i \left(1 - \frac{i}{I}\right).$$

а) **Определение константы π эффекта Пельтье.** Можно было бы рассчитать π, исходя из изменения э. д. с. термопары в зависимости от температуры, используя соотношение (10) гл. I:

$$\pi = -\frac{T}{J}\frac{dE}{dT}.$$

Но производную dE/dt трудно определить с достаточной точностью. Предпочтительно поэтому константу π определять экспериментально следующим образом.

Одновременно включается

1) ток i' через сопротивление R, помещенное в калориметрической камере (это сопротивление находится в маленькой стеклянной пробирке,

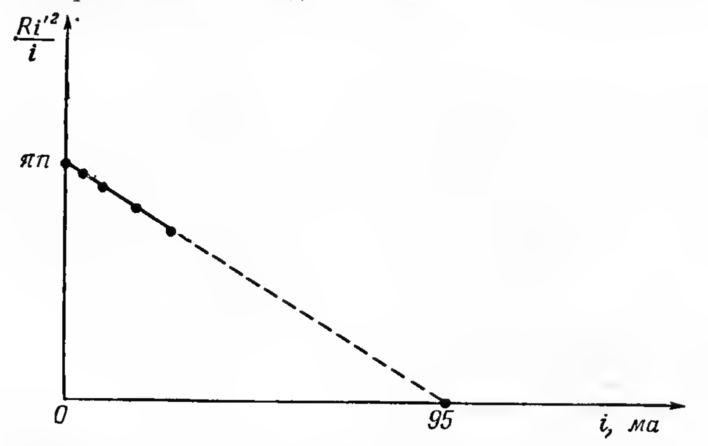


Рис. 27. Определение тока I, для которого эффект Джоуля компенсируется соответствующим эффектом Пельтье во внутренних спаях.

содержащей керосин и погруженной в жидкость, которая заполняет калориметрическую камеру), 2) ток i в термобатарею, предназначенную для калибровки эффекта Пельтье; ток включаем в том направлении, которое вызывает охлаждение камеры.

Путем подбора изменяем величину одного из токов таким образом, чтобы привести зеркальце гальванометра к экспериментальному нулю. Тогда получаем

$$Ri'^2 = P = \pi n i \left(1 - \frac{i}{I}\right). \quad (4)$$

Из этого соотношения находим π.

б) **Измерение I.** Чтобы получить I, производим в калориметрической камере серию измерений теплоты Джоуля, точно компенсируемой током Пельтье надлежащей силы i.

Изображаем графически зависимость Ri'^2/i от i (рис. 27), полагая, что

$$\frac{Ri'^2}{i} = \pi n\left(1-\frac{i}{I}\right).$$

Получившуюся прямую продолжаем до пересечения с осью ординат и с осью абсцисс. Первое пересечение дает πn, второе I.

Точность измерения I довольно невысокая, но достаточная, так как значения i, которые мы обычно применяем, порядка 1 *ма*; поэтому поправка на эффект Джоуля мала (порядка 0,01), и вполне достаточно определить ее грубо.

Численный пример. В случае прибора, рассмотренного в этой главе, находим

$$\pi = 0{,}033\cdot 10^{-4} \text{ кал}\cdot\text{сек}^{-1}/\text{ма},$$
$$I = 95 \text{ ма}.$$

Таким образом, соотношение (4) может быть записано следующим образом:

$$P = 16\cdot 0{,}033\cdot 10^{-4}\left(1-\frac{i}{95}\right)i.$$

4. *Второстепенные измерения*

1. Определение g — коэффициента пропорциональности между отклонением Δ и разностью температур $\theta=\theta_i-\theta_e$. Этот коэффициент необходим для расчета коэффициента тепловых потерь p и кажущейся теплоемкости μ, исходя из полученных ранее значений p/g и μ/g.

Коэффициент g представляет собой отношение Δ/θ, т. е. гальванометрическое отклонение, отнесенное к разности температур θ.

а) Рассчитать значение g можно, если известны термоэлектродвижущая сила термопары при температуре калориметра, общее сопротивление R и ток S, который вызывает отклонение зайчика гальванометра на 1 *мм* шкалы, помещенной от зеркальца на расстоянии 1 *м*.

Выражаем возникающую при $\theta = 1°$ т. э. д. с. nE_0, ток nE_0/R и отклонение $\frac{nE_0}{R}/S$. Тогда

$$g=\frac{nE_0}{RS}.$$

Пример. В случае 128 пар железо — константан, $E=50\cdot 10^{-6}$ *в/град*, $S = 2{,}73\cdot 10^{-10}$ *а*, $R = 123{,}6$ *ом*, находим

$$g=19{,}0\cdot 10^{-4} \text{ мм/град}.$$

б) Прямое измерение g также возможно; для этого в калориметрическую камеру вводят тающий лед и измеряют температуру внешней оболочки θ_e. В данном случае $\theta = \theta_e$.

Это значение θ чрезвычайно велико по сравнению с обычными значениями разностей температур, и соответствующее отклонение зеркальца гальванометра Δ, очевидно, может быть получено, только если уменьшить чувствительность прибора (т. е. если увеличить S) или если значительно увеличить сопротивление цепи R.

Этот прямой метод груб, он не учитывает разности температур, существующей между внутренней стенкой камеры и внутренними спаями термопар. Мы предпочитаем поэтому пользоваться предыдущим методом (а)

2. Определение константы времени. Мы видели, что константа времени τ очень легко получается при изучении кривой возврата к экспериментальному нулю после выключения тепловой мощности W, которая подавалась в калориметрическую камеру и вызывала постоянное отклонение зеркальца гальванометра Δ_0. Соответствующий участок кривой имеет вид экспоненты (рис. 25)

$$\Delta = \Delta_0 e^{-t/\tau}, \quad \text{или} \quad \ln \frac{\Delta}{\Delta_0} = -\frac{t}{\tau}.$$

Время $T_{1/2}$, необходимое для того, чтобы зайчик достиг полуотклонения $\Delta = \Delta_0/2$, дается уравнением

$$\frac{T_{1/2}}{\tau} = \ln 2 = 0{,}69,$$

откуда

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{0{,}69}.$$

Можно осуществить и другие способы проверки на основании кривой (рис. 25). Время T_λ, по истечении которого отклонение составляет долю λ от Δ_0, дается следующим уравнением:

$$\ln \frac{1}{\lambda} = \frac{T_\lambda}{\tau}.$$

Пример. С изучаемым в этой части прибором находим $\tau = 800$ *сек.*

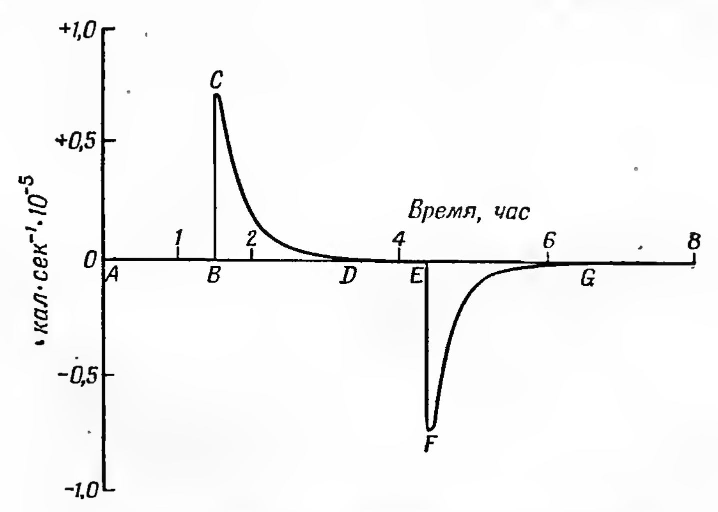


Рис. 28. Графическое изображение теплоты термической неоднородности.

AB — экспериментальный нуль, восстановленный при точной компенсации эффекта Пельтье эффектом Джоуля (W—$57 \cdot 10^{-6}$ *кал/сек*); *B* — выключение токов, производящих противоположные по знаку эффекты Джоуля и Пельтье; *BCD* — кривая, записанная после одновременного выключения токов; *E* — одновременное включение обоих токов; *EFG* — кривая, записанная после одновременного включения токов.

3. Измерение коэффициента термической неоднородности. В предыдущей главе показано, как выполняется это измерение. Ниже даем изображение кривой, записанной прибором, который мы взяли в каче-

стве образца (рис. 28). В приборе было 144 термопары; внутрь каждой калориметрической камеры было введено по 10 *см*^{3} воды.

Тепловыделение $W = 5{,}717 \cdot 10^{-5}$ *кал*·*сек*$^{-1}$, происходящее в калориметрической камере за счет эффекта Джоуля, точно компенсируется эффектом Пельтье при помощи батареи из 16 термопар.

Находим, что кривые, полученные после одновременного выключения и включения цепей Джоуля и Пельтье, точно совпадают. Измерение площади, ограниченной этими кривыми, позволяет рассчитать выделившуюся теплоту Q, которая равна $8{,}76 \cdot 10^{-3}$ *кал*.

Отсюда получаем

$$D = \frac{Q}{W} = \frac{8{,}76 \cdot 10^2}{5{,}717} = 155 \text{ сек.}$$

Так как в нашем приборе внешняя термическая неоднородность ничтожно мала, то D представляет в то же время и коэффициент внутренней термической неоднородности D_i. Мы видим, что величиной D нельзя пренебречь по сравнению с константой времени τ, так как D составляет 20% от τ.

То же значение для D мы находим и с батареей из 16 термопар, что показывает независимость значения D от используемой при его определении чувствительности прибора.

Г Л А В А

VIII

БАЛЛИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВ БЫСТРО ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ТЕПЛОТЫ

Если продолжительность тепловыделения мала по сравнению с константой времени прибора τ, то на графике процесса имеется острый пик. В определенных условиях величина максимума Δ_m пропорциональна Q.

Частное Δ_m/Q не зависит от значения Q; оно не зависит также и от продолжительности тепловыделения u_0 (с точностью до n %) до тех пор, пока отношение u_0/τ остается меньше некоторого значения f. Мы пытаемся связать n и f таким образом, чтобы определить пределы применимости баллистического метода.

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

а) **Форма записанной кривой.** Опыт показывает, что быстро протекающие тепловые явления (такие, например, которые соответствуют ионным, практически мгновенным реакциям, процессам смешения и т. д.) записываются в микрокалориметре в форме острого пика. Подъем пика очень резок, а спуск более пологий, подчиняющийся через некоторое время после прохождения через максимум экспоненциальному закону (рис. 29).

б) **Абсцисса максимума записанной кривой.** Максимум записанной кривой отмечается по истечении некоторого времени t_m после термического скачка. Если во внутренней оболочке содержится только однородное вещество с температуропроводностью h, то величины t_m и h обратно пропорциональны. Следовательно.

$$t_m h = \text{const}. \tag{1}$$

Если же содержимое внутренней оболочки не однородно, то соотношение (1) может служить для определения средней температуропроводности.

Соотношение (1) получается из определения самой температуропроводности h. В самом деле, основное уравнение теплопроводности в пере-

менном режиме записывается следующим образом:

$$h\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}\right)=\frac{\partial\theta}{\partial t}. \quad (2)$$

Если рассматривать две системы, одинаковые по форме, но отличающиеся друг от друга только температуропроводностью h для первой и λh для второй, то решению $\theta_1 = f(x, y, z, t)$ уравнения (2) для первой системы будет соответствовать решение $\theta_2 = f(x, y, z, t/\lambda)$ для второй. Все,

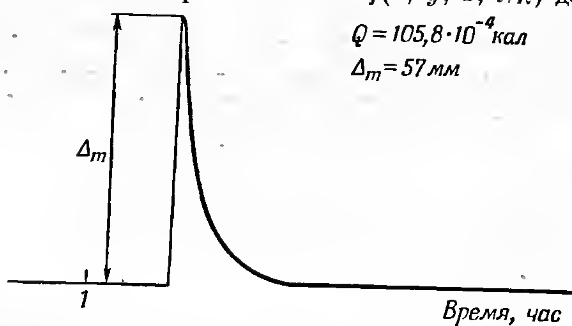


Рис. 29. Запись процесса, сопровождающегося быстрым выделением теплоты (баллистическая кривая).

что происходит для θ_1 в момент t, происходит для θ_2 в момент t/λ. В частности, это применимо к моментам прохождения температуры через максимум в одной данной точке и это подтверждается соотношением (1).

в) **Ордината максимума записанной кривой.** Ордината Δ_m максимума записанной кривой пропорциональна количеству выделившейся теплоты

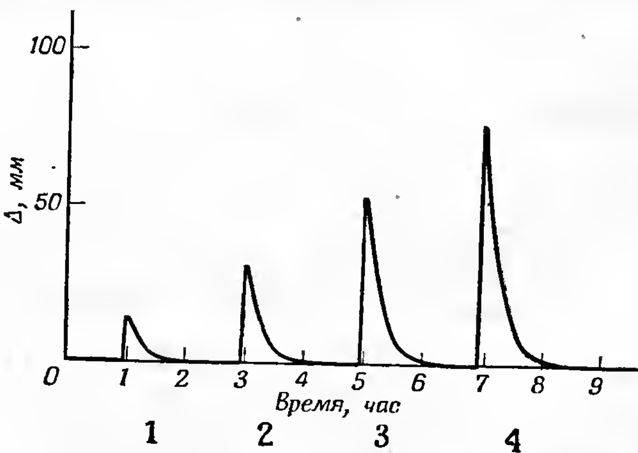


Рис. 30. Баллистические кривые процессов, при которых различные количества теплоты Q выделяются за один и тот же промежуток времени (60 *сек*).

ты Q, каковы бы ни были длительность и темп тепловыделения, лишь бы общая продолжительность u_0 этого тепловыделения была достаточно мала по сравнению с константой времени калориметра τ.

Интересно выяснить, с каким приближением можно допустить, что Δ_m/Q остается независимым от длительности тепловыделения u_0, когда u_0 меньше $\alpha\tau$ (где α — заданная часть).

1. *Измерения при постоянной длительности тепловыделения* u_0 *и при переменных количествах теплоты* Q. Многочисленные серии измерений показали, что при одной и той же длительности тепловыделения u_0 отношение Δ_m/Q остается постоянным в пределах ошибок измерения.

Рис. 30 точно воспроизводит кривые, записанные микрокалориметром, имеющим 144 пары железо—константан, гальванометр Цернике с чувствительностью $2{,}75 \cdot 10^{-10}$ *а/мм* и шкалу на расстоянии 1 *м* от зеркальца.

Константа времени τ микрокалориметра была равна 750 *сек.*

Нагревательное сопротивление, помещенное в калориметрическую камеру, равнялось 662,8 *ом*; к концам этого сопротивления были приложены различные разности потенциалов v в течение одного и того же интервала времени 60 *сек.* Табл. 1 показывает, что найденные значения

Таблица 1

Баллистические калибровки при постоянной длительности нагревания. (Таблица относится к кривым рис. 30.)

Номер	Сопротивление R, *ом*	V, *в*	u_0	Q, 10^{-3} *кал*	Δ_m, *мм*	Δ_m/Q, *мм/кал*
1	662,8	0,3498	60	2,647	15,0	5667
2	662,8	0,5220	60	5,894	33,5	5684
3	662,8	0,6724	60	9,780	55,4	5664
4	662,8	0,8009	60	13,875	78,5	5658
					Среднее	5668

для Δ_m/Q довольно постоянны с точностью около 0,5%, что является средней точностью измерений длины при определении максимальной величины Δ_m.

2. *Измерения при постоянном тепловыделении, но при различной длительности нагревания.* Табл. 2 относится к тому же калориметру

Таблица 2

Баллистические калибровки при переменной длительности нагревания u_0 и при постоянном тепловыделении

Номер	Сопротивление R, *ом*	V, *в*	u_0	Q, 10^{-3} *кал*	Δ_m, *мм*	Δ_m/Q, *мм/кал*
1	658,2	0,5990	20	2,605	15,2	5840
2	658,2	0,5990	40	5,210	30,4	5835
3	658,2	0,5990	80	10,420	59,6	5620
4	658,2	0,5990	160	20,840	117	5614

и к той же калориметрической камере. Напряжение, приложенное к концам нагревательного сопротивления, остается постоянным, в то время как длительность нагревания u_0 возрастает.

Констатируем следующее: для продолжительности тепловыделения u_0 меньшей, чем $\tau/20$ (константа времени τ изучаемого калориметра равна 750 *сек*), изменение Δ_m/Q не отмечается.

При продолжительности нагревания порядка $\tau/10$ следует ожидать уменьшения Δ_m/Q ниже 1% (около 0,7%), а при продолжительности порядка $\tau/5$ уменьшение Δ_m/Q составляет около 3%.

Вывод, который можно извлечь из большого числа баллистических калибровок наших калориметров, заключается в следующем: когда длительность нагревания изменяется от нуля до $\tau/10$, то происходит уменьшение Δ_m/Q приблизительно на 1%.

При такой продолжительности нагревания (около 1 *мин*) может быть выполнено большое количество опытов по измерению теплот растворения, смешения, теплот быстро протекающих реакций и т. д.; именно в этих случаях баллистические измерения и представляют определенный интерес.

Очевидно, что необходимо выбрать калориметр, константа времени которого τ достаточно велика, чтобы можно было производить такие измерения. В противном случае, если нет приборов с большой константой времени, можно увеличить теплоемкость калориметрической камеры; камеру можно заполнить, например, максимальным количеством воды (в случае надобности сделать ее малоподвижной при помощи агар-агара), чтобы иметь возможно более высокое значение μ.

II. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

1. Общие положения. Уравнение Тиана [гл. V, уравнение (1)]

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt} \qquad (1)$$

не позволяет преобразовать записанные кривые ($\Delta - t$) в виде кривых ($W - t$) в том случае, если выделение теплоты в калориметрической камере происходит быстро (баллистические кривые). Действительно, уравнение Тиана предполагает температурную однородность внутренней оболочки и ее содержимого или при отсутствии этой однородности предполагает возможность введения представления о кажущейся теплоемкости в соответствии с состоянием внутренней термической неоднородности при стационарном тепловом режиме.

В случае чрезвычайно распространенных относительно медленных явлений, которые можно назвать квазистационарными, уравнение Тиана применяется с успехом. Например, после отключения постоянной тепловой мощности W, вызвавшей постоянную разность температур θ_m между внутренними и наружными спаями, имеем

$$\theta = \theta_m e^{-t/\tau} = \theta_m e^{-\omega t} \quad \text{с} \quad \frac{1}{\omega} = \tau = \frac{\mu}{p}. \qquad (2)$$

Опыт подтверждает этот результат вполне удовлетворительно.

Но если тепловая мощность выделяется в течение очень краткого периода времени, то мы записываем баллистические кривые (изображенные на рис. 30), которые уравнение (2) не может выразить во всей полноте. Только лишь ниспадающая часть этих кривых с некоторого момента после максимума может быть удовлетворительно описана уравнением (2).

Полная теория микрокалориметра (Лавиль, 1955) показывает, что функция $\theta = f(t)$ представляет собой сумму экспонент с очень быстро уменьшающимися константами времени. Наши микрокалориметры сконструированы таким образом, чтобы они могли очень точно представить $\theta = f(t)$ двумя первыми членами этой суммы экспонент, даже в случаях самых неблагоприятных, например в случае баллистического скачка бесконечно малой продолжительности. Имеем

$$\theta = \alpha e^{-\omega_1 t} - \beta e^{-\omega_2 t}. \qquad (3)$$

Константы времени $\tau_1 = 1/\omega_1$ и $\tau_2 = 1/\omega_2$ зависят только от калориметра и содержимого калориметрических камер, коэффициенты α и β положительны и зависят от потока выделяемой теплоты и времени u_0, в течение которого теплота выделяется.

2. **Частный случай термического скачка очень малой продолжительности.** Для тепловой мощности W, выделяемой в течение чрезвычайно краткого времени du, разность температур θ между внутренней и внешней оболочками, достигаемая к моменту t (момент возникновения термического скачка взят за начало отсчета времени), пропорциональна $W du$; она может быть представлена, следовательно, в форме

$$\theta = W(ae^{-\omega_1 t} - be^{-\omega_2 t})\,du. \qquad (4)$$

Если мы предположим, что $\theta = 0$ в момент $t = 0$, то следует допустить, что $a = b$ и

$$\theta = Wa(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t})\,du. \qquad (5)$$

3. **Общий случай постоянной тепловой мощности W, применимой в течение любой продолжительности u_0.** а) *Вывод общей формулы.* При нагревании в течение u_0 вместо du имеем

$$\theta = Wa\int_0^{u_0}[(e^{-\omega_1(t-u)}) - e^{-\omega_2(t-u)}]\,du,$$

или

$$\theta = Wa\left[\left(\frac{e^{\omega_1 u_0}-1}{\omega_1}\right)e^{-\omega_1 t} - \left(\frac{e^{\omega_2 u_0}-1}{\omega_2}\right)e^{-\omega_2 t}\right]. \qquad (6)$$

Это соотношение может быть записано в следующем виде:

$$\theta = \alpha e^{-\omega_1 t} - \beta e^{-\omega_2 t},$$

где

$$\alpha = Wa\left(\frac{e^{\omega_1 u_0}-1}{\omega_1}\right) \quad \text{и} \quad \beta = Wa\left(\frac{e^{\omega_2 u_0}-1}{\omega_2}\right). \qquad (7)$$

Можно, следовательно, исходя из любого опыта, для которого u_0 известно, так же как и соответствующие коэффициенты α и β, определить коэффициенты α' и β' для другой длительности нагрева u_0'. Действительно,

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{e^{\omega_1 u_0'}-1}{e^{\omega_1 u_0}-1}, \quad \frac{\beta'}{\beta} = \frac{e^{\omega_2 u_0'}-1}{e^{\omega_2 u_0}-1}. \qquad (8)$$

Исследование записанной баллистической кривой проводится следующим образом. Чтобы получить ω_1, рассматриваем ниспадающий участок BC записанной баллистической кривой $\theta = f(t)$; это — экспонента, константу времени которой $\tau_1 = 1/\omega_1$ можно измерить и затем экстраполировать до D в соответствии с началом отсчета времени (ордината α).

Из уравнения (7) находим a. Чтобы получить значение ω_2, отсекаем от ординат записанной кривой ординаты точек с той же абсциссой экстраполированной кривой BD. Таким образом, получаем кривую EF, которая представляет собой экспоненту с константой времени $1/\omega_2$; ордината экспоненты в начале равна $OE = \beta$. Найденное таким образом значение подтверждает уравнение (7).

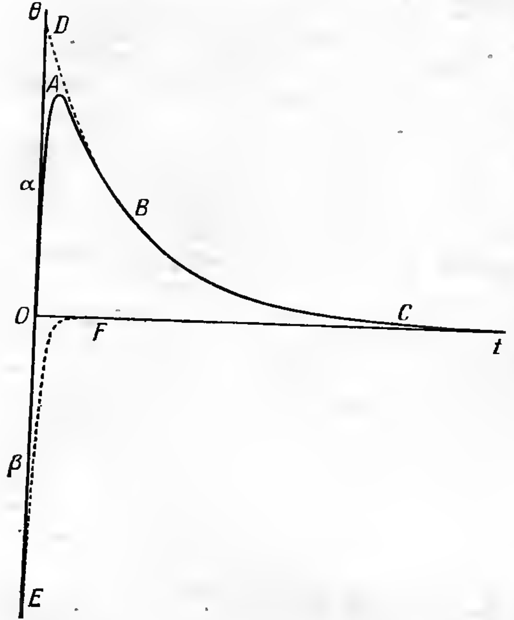


Рис. 31. Разложение баллистической кривой на две экспоненциальные кривые.

Пример. Баллистическая кривая, записанная на рис. 31, при нагревании микрокалориметрической камеры за счет эффекта Джоуля при постоянной мощности $W = 2{,}89 \cdot 10^{-4}$ *кал·сек*$^{-1}$ в течение $u_0 = 30$ *сек*, позволяет определить значения

$$\omega_1 = 1{,}118 \cdot 10^{-3},$$

$$\alpha = 30{,}19 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{\alpha}{Wa} = \frac{e^{\omega_1 u_0} - 1}{\omega_1} = 30{,}5,$$

$$a = 0{,}0342.$$

Измерение ω_2, относящееся к экспоненте EF, дает

$$\omega_2 = 18{,}38 \cdot 10^{-3} = 16{,}4\omega_1$$

Уравнение (5) для очень непродолжительного термического скачка принимает следующий вид:

$$\theta = 3{,}02 \cdot 10^{-4} \left(e^{-0{,}001118t} - e^{-0{,}01838\,t}\right),$$

а уравнение (6) для любой продолжительности нагрева приобретает вид

$$\theta = 3{,}02 \cdot 10^{-4} \left(\frac{e^{0{,}001118u_0} - 1}{0{,}001118} e^{-0{,}001118t} - \frac{e^{0{,}01838u_0} - 1}{0{,}01838} e^{-0{,}01838t}\right).$$

б) *Значение времени* t_m, *по истечении которого отмечается максимум записанной баллистической кривой*. После дифференцирования уравнения (6) и преобразования получаем

$$t_m = \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \ln \frac{e^{\omega_1 u_0} - 1}{e^{\omega_2 u_0} - 1}. \qquad (9)$$

Для малых значений u_0 находим

$$t_m = \frac{\ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\omega_1 - \omega_2} = \text{const}. \qquad (10)$$

Для очень больших значений u_0 t_m существенно равно u_0.

в) *Значение максимальной температуры* θ_m. Внося значение t_m, даваемое уравнением (9), вместо t в уравнении (6), получаем соответствующее значение θ_m. В этом случае можно проследить изменение θ_m в зависимости от продолжительности нагревания u_0 при постоянной мощности. Форма кривой $\theta_m = f(u_0)$ зависит от ω_1 и от ω_2 и имеет значение только

для данного калориметра. Можно сделать эту кривую независимой от константы времени $\tau_1 = 1/\omega$, взяв за единицу времени τ_1, т. е. представив графически функцию

$$\theta_m = f\left(\frac{u_0}{\tau_1}\right).$$

Форма кривой зависит также от отношения $n = \omega_2/\omega_1$, которое в наших приборах велико (порядка 15—20).

Выводы, которые следуют из результатов изучения кривой $\theta_m = f(u_0/\tau_1)$, могут быть по существу обобщены для всех наших калориметров в той части, которая касается пригодности баллистического метода (в частности, для предыдущего примера, когда $n = 16{,}4$).

Внося t_m вместо t в уравнение (6), получаем

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left[(e^{\omega_1 u_0} - 1)\, e^{-\omega_1 t_m} - \frac{e^{n\omega_1 u_0} - 1}{n}\, e^{-n\omega_1 t_m}\right]. \quad (11)$$

Кривая (рис. 32) показывает изменение $\dfrac{\theta_m}{\left(\dfrac{Wa}{\omega_1}\right)}$ в зависимости от продолжительности нагревания $s = \dfrac{u_0}{\tau_1} = u_0\,\omega_1$; константа времени τ_1 принимается за единицу времени.

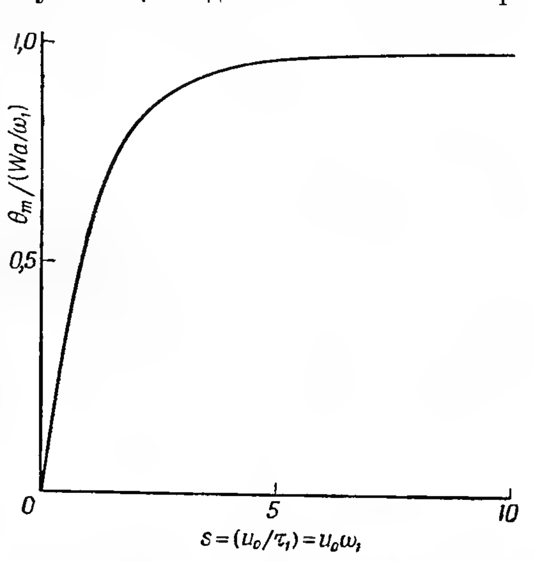


Рис. 32. Кривая зависимости между максимальной температурой θ_m (в относительных значениях) и продолжительностью нагревания при постоянной мощности W (в качестве единицы измерения взята константа времени τ).

Изучение функции $\theta_m = f(u_0)$. Полагая $\omega_2 = n\omega_1$ и для простоты принимая $\omega_1 u_0 = s$, выражение (10) для t_m можно переписать в следующем виде:

$$t_m = \frac{1}{(n-1)\,\omega_1}\ln\frac{e^{ns}-1}{e^{s}-1}.$$

Подставим это значение t_m в уравнение (11), воспользовавшись классическим соотношением $e^{\ln x} = x$ по отношению к тем членам, которые его содержат. Тогда получим

$$e^{-\omega_1 t_m} = e^{\frac{1}{n-1}\ln\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}} = \left(e^{\ln\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

и

$$e^{-n\omega_1 t_m} = e^{\frac{n}{n-1}\ln\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}} = \left(e^{\ln\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}}\right)^{\frac{n}{n-1}}.$$

Выражения становятся равными соответственно

$$\left(\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}\right)^{\frac{n}{n-1}}.$$

Отсюда находим

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left[(e^s-1)\left(\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}\right)^{\frac{1}{n-1}} - \left(\frac{e^{ns}-1}{n}\right)\left(\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}\right)^{\frac{n}{n-1}}\right],$$

или

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left[\frac{(e^s-1)^{\frac{n}{n-1}}}{(e^{ns}-1)^{\frac{1}{n-1}}} - \frac{1}{n}\,\frac{(e^s-1)^{\frac{n}{n-1}}}{(e^{ns}-1)^{\frac{1}{n-1}}}\right].$$

Это соотношение можно записать и так:

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n}\right)\frac{(e^s-1)^{\frac{n}{n-1}}}{(e^{ns}-1)^{\frac{1}{n-1}}} = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n}\right)(e^s-1)\left(\frac{e^s-1}{e^{ns}-1}\right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

Разложив в ряд $1-e^s$ и $1-e^{ns}$, находим

$$(e^s-1) = s + \frac{s^2}{2} + \frac{s^3}{6} + \ldots,$$

$$(e^{ns}-1) = ns + \frac{n^2s^2}{2} + \frac{n^3s^3}{6} + \ldots.$$

Частное от деления двух последних выражений равно

$$\frac{e^s-1}{e^{ns}-1} = \frac{1}{n} - \frac{n-1}{2n}s + \frac{(n-1)(n-2)}{12n}s^2 + \ldots,$$

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n}\right)(e^s-1)\left[\frac{1}{n} - \frac{n-1}{2n}s\left(1 - \frac{n-2}{6}s + \ldots\right)\right]^{\frac{1}{n-1}},$$

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n\varrho}\right)(e^s-1)\left[1 - \frac{n-1}{2}s\left(1 - \frac{n-2}{6}s + \ldots\right)\right]^{\frac{1}{n-1}}.$$

Полагая

$$\varrho = n^{\frac{1}{n-1}},$$

приходим к соотношению

$$\theta_m = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n\varrho}\right)(e^s-1)\left[1 - \frac{s}{2} + \frac{2-n}{24}s^2 + \ldots\right] =$$

$$= \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n\varrho}\right)\left[s + \frac{s^2}{2} + \frac{s^3}{6} + \ldots\right]\left[1 - \frac{s}{2} + \frac{2-n}{24}s^2 + \ldots\right].$$

Таким образом, мы получили быстро сходящийся ряд, который можно ограничить двумя первыми членами, если s достаточно мало:

$$\theta_{m'} = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n\varrho}\right)\left[s - \frac{ns^3}{24}\right]. \qquad (12)$$

Если принять соотношение

$$\theta_{m''} = \frac{Wa}{\omega_1}\left(\frac{n-1}{n\varrho}\right)s \qquad (13)$$

вместо уравнения (12), то относительная ошибка при расчете θ_m оказывается равной

$$\frac{\Delta\theta_m}{\theta_m} = \frac{ns^2}{24}.$$

В табл. 3 приведены данные, показывающие, каким образом продолжительность нагревания $s = u_0\omega_1$ (если в качестве единицы времени взята константа времени τ_1) влияет на значения θ_m, рассчитанные на основании формулы (11); на значения θ'_m, рассчитанные по приближенной формуле (12), и на значения $\theta_{m''}$, рассчитанные по уравнению (13).

При этом для $n = \omega_2/\omega_1 = \tau_1/\tau_2$ взято значение 16,4.

Таблица 3

Продолжительность нагревания (за единицу времени принята константа времени τ_1)	Максимальная температура θm, рассчитанная по уравнению (11) (рис. 32)	$\theta m'$ рассчитано по уравнению (12)	$\theta m''$ рассчитано по уравнению (13)	
s	$\dfrac{\theta m}{\left(\frac{Wa}{\omega_1}\right)}$	$\dfrac{\theta m'}{\left(\frac{Wa}{\omega_1}\right)}$	$\dfrac{\theta m''}{\left(\frac{Wa}{\omega_1}\right)}$	$\dfrac{\theta m''-\theta m'}{\theta m}$
0,01	0,00783	0,00783	0,00783	
0,02	0,01565	0,01565	0,01566	0,0002
0,1	0,07778	0,07777	0,07830	0,0068
0,2	0,15272	0,15233	0,15661	0,028
0,4	0,288076	0,27897	0,31322	0,1188
0,6	0,40233	0,35426	0,46983	0,2872
0,8	0,49743			
1	0,57615			
2	0,80430			
5	0,93230			
10	0,93898			
∞	0,93902			

Наблюдаемые значения очень хорошо подтверждают приведенные рассчитанные результаты и показывают, например, что θ_m остается строго пропорциональной s с точностью по крайней мере до 1% при длительности нагревания, меньшей 0,1 константы времени.

III. ПРИМЕНЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА К ЗАПИСИ ДВУХ ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ ЯВЛЕНИЙ, ОДНО ИЗ КОТОРЫХ БЫСТРОЕ, А ДРУГОЕ МЕДЛЕННОЕ

Такой случай встречается очень часто, например когда калориметрический опыт начинается механическим действием, приводящим к резкому нагреванию (разбивание оттянутого кончика стеклянной трубки, трение крана при повороте в муфте), или когда в начале медленной химической реакции быстро выделяется теплота растворения или смешения, или когда пар внезапно расширяется в пустом пространстве и т. д. Сначала отмечается экзотермический пик, а потом регистрируется дальнейший ход изучаемого явления.

Пример. Мы изучали растворение геля окиси алюминия в щелочных растворах (см. ч. II, гл. V). На записанных кривых вначале отмечается экзотермический пик, соответствующий быстрому растворению аморфной части геля; затем следует ветвь охлаждения, соответствующая растворению мелкокристаллической части (бёмита) (рис. 33).

Необходимо изобразить отдельно обе кривые, соответствующие двум одновременно протекающим явлениям.

Отмечаем, что резко выраженный экзотермический процесс представляет собой баллистическое явление; кривая, соответствующая этому явлению, если бы оно было единственным, имела бы уже хорошо известную форму (она дана в баллистических опытах, представленных на

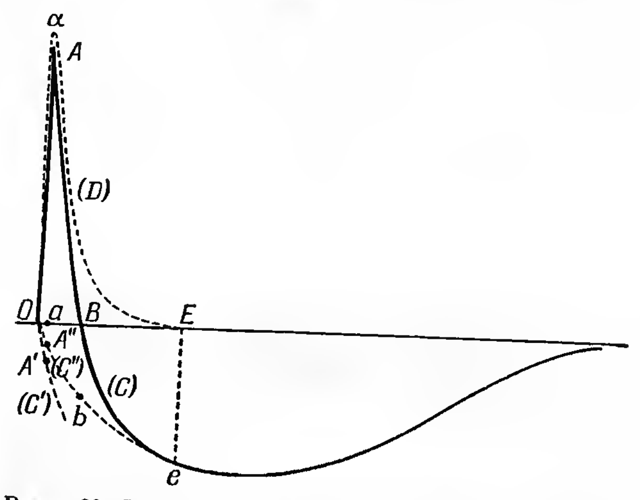


Рис. 33. Кривая процесса растворения в щелочном растворе частично закристаллизованного геля окиси алюминия.

рис. 30). Если определить величину максимума Δ_m, то можно воспроизвести и всю кривую, отражающую это баллистическое экзотермическое явление.

Приближенное значение ординаты Δ_m можно установить следующим образом.

Необходимо провести от точки O кривую OC', параллельную BC. Продолжаем перпендикуляр Aa до его пересечения с OC' в точке A'. Очевидно, что AA' представляет длину Δ_m, которую мы получили бы при условии, если бы экзотермическое явление существовало одно.

Затем проводят выше A отрезок $A\alpha$, равный $A'a$, таким образом, чтобы найти точку α, представляющую, очевидно, максимум кривой. Он был бы записан, если бы экзотермический процесс был единственным. После этого вся кривая вычерчивается по аналогии с известными баллистическими записями.

Участок be действительной кривой эндотермического явления (в предположении, что оно было единственным) получаем по разности ординат кривой C, найденной непосредственно, и вычерченной баллистической кривой D. Продолжив be до O, получаем, таким образом, в первом приближении кривую C'', соответствующую искомому эндотермическому явлению.

Исходя из этой новой кривой C''', можно определить пересечение A'' с ординатой A и снова начать построение с большей точностью, действуя таким же образом через последовательные приближения. Но, вообще говоря, соседние точки A' и A'' расположены так, что их трудно совместить.

Нам приходится часто делать подобные измерения. Благодаря предварительному изучению формы баллистических кривых мы можем изобразить графически раздельно два одновременно протекающих явления, одно из которых имеет баллистический характер.

ГЛАВА

IX

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИБОРА*

В этой главе приводится расчет чувствительности микрокалориметра для случая постоянного тепловыделения. Исследуются условия, которые необходимы для достижения максимальной чувствительности.

Устанавливаются свойства проводников, пригодных для конструирования термопар, число спаев и сечение проволок при заданной длине. Даются некоторые простые правила конструирования, хорошо оправдавшиеся на опыте.

Чтобы сконструировать микрокалориметр, обладающий максимальной чувствительностью, нужно соблюдать определенные условия. Их необходимо точно установить. Эти условия касаются природы и числа термопар, длины и диаметра проволок, термической изоляции калориметрической камеры.

Расчет производится легко только в случае постоянного тепловыделения W, которое в отсутствие компенсирующего эффекта Пельтье определяется основным уравнением (3) гл. V в упрощенной форме:

$$W=\frac{p}{g}\Delta. \tag{1}$$

Отклонение Δ пропорционально силе тока I, проходящего через гальванометр:

$$\Delta=sI. \tag{2}$$

Отсюда

$$W=\frac{p}{g}sI. \tag{3}$$

Определим чувствительность калориметра σ соотношением

$$\sigma=\frac{I}{W}. \tag{4}$$

---

* Исследование выполнено при участии М. Персо (Национальное бюро исследований по аэронавтике).

Расчет силы тока I легко выполнить при учете электрических характеристик цепи и разности температур θ между внутренней и внешней оболочками. Мощность W может быть выражена как функция θ термических характеристик среды, разделяющей внутреннюю и внешнюю оболочки, и при учете эффекта Пельтье, вызываемого прохождением тока I в термобатарее.

Таким образом, можно рассчитать чувствительность калориметра, содержащего термопары, число, размеры и характеристики которых известны, и изыскать условия максимальной чувствительности.

Мы ограничимся простым случаем, в котором потери тепла по проволокам термопар вызваны только теплопроводностью; мы пренебрегаем, следовательно, потерями через лучеиспускание и конвекцию, которые в приборах-интеграторах уменьшаем, покрывая проволоки изолирующим слоем; в противоположность этому в калориметрах-осциллографах необходимо применять проволоки без изоляции, чтобы уменьшить внешнюю термическую неоднородность.

I. РАСЧЕТ МАКСИМАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Воспользуемся следующими обозначениями:

l — общая длина проволок из металлов M и M', составляющих термопары;

n — число спаев, составляющих детекторную термобатарею (предполагается, что для достижения максимальной чувствительности обе термобатареи калориметра соединяются последовательно);

S и S' — сечения проволок, составляющих термопары;

r и r' — электросопротивления этих проволок;

c и c' — теплопроводности этих проволок;

p — количество теплоты, теряемое калориметрической камерой в секунду при разности температур 1° между двумя оболочками (внутренней и внешней);

p_c — количество теплоты, теряемое в секунду вследствие теплопроводности по проволокам термопар;

p_0 — потеря теплоты в секунду, вызванная другими причинами, кроме теплопроводности проволок термопар. Имеем, следовательно,

$$p = p_0 + p_c;$$

θ — разность температур между внутренними и внешними спаями термопар;

ϱ — сопротивление гальванометра и соединительных проводов;

E — э. д. с. термопары при разности температур между спаями, равной одному градусу;

π — количество теплоты, поглощаемое за счет эффекта Пельтье в секунду и на один спай при прохождении тока силой 1 *а*.

Полагаем, что

$$R = \frac{r}{S} + \frac{r'}{S'},$$

$$C = cS + c'S'.$$

Прежде всего установим формулу, выражающую чувствительность микрокалориметра: $\sigma = \frac{I}{W}$.

Расчет I. Общая э. д. с. детекторной батареи равна

$$E = nE_0\theta. \tag{5}$$

Так как сопротивление цепи равно $\varrho + nlR$, то

$$I = \frac{nE_0\theta}{\varrho + nlR}. \tag{6}$$

Расчет W. Когда установлено тепловое равновесие, то мощность W в очень малой части скомпенсирована эффектом Пельтье, вызываемым током I, а большая часть ее соответствует тепловому потоку, исходящему из калориметрической камеры:

$$W = n\pi I + p\theta \tag{7}$$

с

$$p = p_0 + p_c = p_0 + \frac{nC}{l}. \tag{8}$$

Уравнение (8) позволяет оценить p_0, исходя из результатов измерения коэффициента теплообмена p (см. гл. VII) и расчета

$$p_c = n\frac{C}{l}.$$

Выражение чувствительности калориметра σ. Из уравнений (6)—(8) находим

$$\sigma = \frac{I}{W} = \frac{nE_0}{(\varrho + nlR)\left(p + n\pi\frac{nE_0}{\varrho + nlR}\right)} = \frac{E_0}{n\pi E_0 + \left(p_0 + \frac{n}{l}C\right)\left(\frac{\varrho}{n} + lR\right)}. \tag{9}$$

Определение характеристик прибора, от которых зависит его максимальная чувствительность. Максимум σ получается, когда знаменатель части, фигурирующей во втором члене уравнения (9), минимален.

II. РАСЧЕТ В СЛУЧАЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРА С ОДНИМ ЭЛЕМЕНТОМ

а) **Выбор числа термопар.** Дифференцируя по n знаменатель второго члена уравнения (9) и приравнивая производную нулю, находим

$$n = \sqrt{\frac{\varrho p_0}{E_0\pi + CR}}. \tag{10}$$

Отметим, что в уравнении (10) член $E_0\pi$ ничтожно мал по сравнению с CR. Действительно, для одного из наших новых недавно сконструированных калориметров (144 пары железо — константан при диаметре проволок 0,3 *мм*) имеем

Для железной проволоки

$$r = 10 \cdot 10^{-6}\ \textit{ом} \cdot \textit{см}$$

$$c = 0{,}161\ \textit{кал} \cdot \textit{сек}^{-1} \cdot \textit{см}^{-1} \cdot \textit{град}^{-1}$$

$$S = 7{,}06 \cdot 10^{-4}\ \textit{см}^2.$$

Для константановой проволоки

$$r' = 44{,}2 \cdot 10^{-6}\ \textit{ом} \cdot \textit{см}$$

$$c' = 0{,}054\ \textit{кал} \cdot \textit{сек}^{-1} \cdot \textit{см}^{-1} \cdot \textit{град}^{-1}$$

$$S' = S = 7{,}06 \cdot 10^{-4}\ \text{см}^2$$

$$R = \frac{r}{S} + \frac{r'}{S'} = 7{,}66 \cdot 10^{-2}\ \text{ом} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$C = cS + c'S' = 1{,}52 \cdot 10^{-4}\ \text{кал} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$$

$$RC = 11{,}65 \cdot 10^{-6}\ \text{ом} \cdot \text{кал} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}.$$

С другой стороны,

$$E_0 = 50 \cdot 10^{-6}\ \text{в} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Величина π приблизительно равна $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ *кал·сек*$^{-1}$·*а*$^{-1}$;

$$\pi E_0 = 0{,}16 \cdot 10^{-6}\ \text{кал} \cdot \text{ом} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Пренебрегая малым значением πE_0 по сравнению с RC, допускаем погрешность около 1,4%. Уравнение (10) принимает следующий вид:

$$n = \sqrt{\frac{\varrho p_0}{CR}}. \qquad (11)$$

б) **Выбор длины проволок.** Та же операция, выполненная и по отношению к l, дает

$$l = \sqrt{\frac{\varrho C}{p_0 R}}. \qquad (12)$$

в) **Выбор сечения проволок.** Приравнивая нулю производную знаменателя в уравнении (9) по S, а потом по S', находим

$$S = l \sqrt{\frac{p_0 r \left(1 + \frac{n}{p_0 l} C\right)}{\varrho c \left(1 + \frac{lnR}{\varrho}\right)}}, \qquad (13)$$

$$S' = l \sqrt{\frac{p_0 r' \left(1 + \frac{n}{p_0 l} C\right)}{\varrho c' \left(1 + \frac{lnR}{\varrho}\right)}}. \qquad (14)$$

Замечаем, что в соответствии с уравнениями (11) и (12) имеем

$$\frac{n}{l} = \frac{p_0}{C} \quad \text{и} \quad nl = \frac{\varrho}{R}.$$

В том случае, когда число пар и длина проволок уже выбраны с учетом максимальной чувствительности, можно написать

$$S = l \sqrt{\frac{p_0 r}{\varrho c}}, \qquad (15)$$

$$S' = l \sqrt{\frac{p_0 r'}{\varrho c'}}. \qquad (16)$$

III. РАСЧЕТ В СЛУЧАЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО МИКРОКАЛОРИМЕТРА

Рассмотрим дифференциальный микрокалориметр, содержащий два одинаковых элемента, которые расположены в одном и том же металлическом блоке и имеют одну и ту же температуру. Такая схема наи-

более выгодна, так как позволяет создать прибор, практически не чувствительный к изменениям внешней температуры.

При данном устройстве последний внутренний спай одной из двух термобатарей калориметрического элемента соединен с последним внутренним спаем, соответствующим такой же батарее другого калориметрического элемента; первые же спаи присоединены к гальванометру. Сопротивления обеих батарей суммируются, в то время как их э. д. с. вычитаются.

Предположим, что э. д. с. контрольного элемента равна нулю. В этих условиях следует пользоваться уравнениями (17)—(21) вместо уравнений (9)—(12), (15) и (16):

$$\sigma = \frac{E_0}{2n\pi E_0 + \frac{\varrho p_0}{n} + \frac{\varrho C}{l} + 2lRp_0 + 2nRC}, \quad (17)$$

$$n = \sqrt{\frac{\varrho p_0}{2RC}}, \quad (18)$$

$$l = \sqrt{\frac{\varrho C}{2p_0 R}}, \quad (19)$$

$$S = l\sqrt{\frac{2p_0 r}{\varrho c}}, \quad (20)$$

$$S' = l\sqrt{\frac{2p_0 r'}{\varrho c'}}. \quad (21)$$

Замечание. Величины n, l, S и S' не являются независимыми переменными. Действительно, уравнение (12) выводится из уравнений (15) и (16). Замечаем, что из последних соотношений следует

$$1 = l\sqrt{\frac{p_0}{\varrho}\frac{r/S}{cS}} = l\sqrt{\frac{p_0}{\varrho}\frac{r'/S'}{c'S'}}$$

и

$$\frac{r/S}{cS} = \frac{r'S'}{c'S'} = \frac{R}{C}.$$

Очевидно, что то же справедливо и для уравнения (19), которое выводится из соотношений (20) и (21).

Если установить общую длину проволок термопар (учитывая удобства монтажа) равной l, то в случае дифференциальной схемы можно будет воспользоваться тремя следующими уравнениями, вытекающими из соотношений (18), (20) и (21):

$$n = \frac{\sqrt{\frac{1}{2}\varrho p_0}}{\sqrt{cr} + \sqrt{c'r'}},$$

$$S = l\sqrt{\frac{2p_0 r}{\varrho c}}, \quad (22)$$

$$S' = l\sqrt{\frac{2p_0 r'}{\varrho c'}}.$$

Как показывают уравнения (22), оптимальное число пар не зависит от общей длины проволок, а сечения S и S' прямо пропорциональны длине.

Внося значения n и l в выражение, определяющее чувствительность калориметра (17), получим в знаменателе четыре одинаковых члена, за исключением члена $2n\pi E_0$.

Действительно, согласно уравнению (19),

$$\frac{\varrho C}{l}=2lp_0R,$$

а согласно уравнению (18),

$$2nRC=\frac{\varrho p_0}{n}.$$

Из уравнений (18) и (19) следует, что

$$\frac{n}{l}=\frac{p_0}{C},$$

откуда

$$\frac{\varrho p_0}{n}=\frac{\varrho C}{l}.$$

Таким образом, получаем соотношение

$$\sigma=\frac{E_0}{2n\pi E_0+4\sqrt{2}\sqrt{\varrho p_0}\,(\sqrt{cr}+\sqrt{c'r'})}. \qquad (23)$$

Пример. В дифференцированном микрокалориметре, который мы брали для примера и который снабжен термопарами железо — константан, имеем: $l = 3$ *см*, $p_0 = 0{,}0110$ *кал·сек*$^{-1}$·*град*$^{-1}$, $\varrho = 35$ ω;

$$\sqrt{cr}+\sqrt{c'r'}=2{,}82\cdot10^{-3}.$$

Находим, что n — число пар, которое дает максимум чувствительности,— равно 156.

Сечения S (для железа) и S' (для константана) должны быть следующими:

для железа $S = 6\cdot10^{-4}$ *см*^{2} (при диаметре $2{,}8\cdot10^{-2}$ *см*), для константана $S' = 21{,}3\cdot10^{-3}$ *см*^{2} (при диаметре $5{,}3\cdot10^{-2}$ *см*).

Оптимальная чувствительность будет равна

$$\sigma=\frac{50\cdot10^{-6}}{312\cdot0{,}16\cdot10^{-6}+4\sqrt{2\cdot0{,}011\cdot35\cdot2{,}82\cdot10^{-3}}}=$$

$$=\frac{50\cdot10^{-6}}{50\cdot10^{-6}+9{,}8\cdot10^{-3}}=5\cdot10^{-3}\ a\cdot кал^{-1}\cdot сек.$$

Заметим, что членом $2n\pi E_0$ можно пренебречь по сравнению со вторым членом знаменателя в выражении (23) для σ. Если гальванометр дает отклонение 1 *мм* на шкале, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца при токе $4\cdot10^{-10}$ *а*, то рассчитанная выше оптимальная чувствительность калориметра соответствует отклонению зайчика на 1 *мм* при тепловой мощности в $0{,}8\cdot10^{-7}$ *кал·сек*$^{-1}$ (или около $^1/_3$ *мкет*).

Мы конструировали приборы, содержащие 144 пары железо—константан (вместо 156), размеры проволок которых близки к тем, какие соответствуют оптимальной чувствительности. В этом случае

длина проволок 3 *см*;

диаметр (для железа) $3\cdot10^{-2}$ *см*;

диаметр (для константана) $5\cdot10^{-2}$ *см*.

Остальные условия те же, что и в предыдущем примере.

Мы нашли, что зеркальце дает отклонение 1 *мм* на шкале, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца, при тепловой мощности $1{,}47\cdot10^{-7}$ *кал·сек*$^{-1}$ (или около 0,6 *мкет*).

Таким образом, придерживаясь теоретически обоснованных условий, мы получили чувствительность, близкую к оптимальной.

Следствие. *Выбор природы проволок термопар.* Чтобы получить максимальную чувствительность, мы провели, пользуясь уравнением (23),

подбор металлов, которые дают наибольшее значение для величины

$$\frac{E_0}{\sqrt{cr}+\sqrt{c'r'}}.$$

В соответствии с законом Видемана — Франца произведения (cr) меняются относительно мало. Мы должны, следовательно, обращать особое внимание на температурный коэффициент т. э. д. с. E_0.

Некоторые вещества имеют чрезвычайно высокий коэффициент термоэлектродвижущей силы (теллур, германий, кремний и т. д.), но, как правило, они обладают большим сопротивлением, и проволоки, изготовленные из них, должны быть большого диаметра. Но тогда вследствие их повышенной теплоемкости в калориметре появляется внешняя термическая неоднородность, которая делает кажущееся тепловое значение калориметра зависящим от продолжительности опыта. Это обстоятельство осложняет работу, так как знание величины μ необходимо как для поправки «на теплоемкость», которая вводится при употреблении калориметра-интегратора, так и в том случае, когда хотят использовать прибор как осциллограф. Мы последовательно применяли в качестве термопар железо — константан ($E_0 = 50 \cdot 10^{-6}$ *в·град*$^{-1}$) и хромель — константан ($E_0 = 67 \cdot 10^{-6}$ *в·град*$^{-1}$). Последние имеют преимущество, так как дают наибольшую чувствительность; кроме того, хромель окисляется меньше, чем железо.

Мы предпочитаем поэтому употреблять вторую пару.

Замечания: 1) Отношение сечений проволок в соответствии с уравнением (22) должно быть равно

$$\frac{S}{S'} = \frac{\frac{r}{c}}{\frac{r'}{c'}}.$$

Этот закон был установлен уже Виппом (1934).

2) Мы видели, что максимум чувствительности получается, когда четыре члена знаменателя в выражении (17) для σ равны между собой (членом $2n\pi E_0$ можно пренебречь).

Эти равенства (см. выше) показывают

а) что общее сопротивление обеих серий термопар должно быть равно сопротивлению гальванометра, так как на основании этих соотношений $\varrho = 2lnR$;

б) что теплота, теряемая термопарами, должна быть равна другим потерям, так как

$$p_0 = \frac{nC}{l}.$$

Два последних вывода были уже ранее установлены Тоннела (1945).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное нами исследование показывает, что целесообразный выбор проволок для изготовления термопар, числа спаев и сечения проволок позволяет увеличить чувствительность прибора до максимальной, близкой к теоретической. Однако те простые правила, которые мы изложили, полностью применяются только к калориметрам-интеграторам и лишь частично — к калориметрам-осциллографам. Достижение в последних малой константы времени приводит к уменьшению чувствительности.

ГЛАВА

X

НАДЕЖНОСТЬ ПОКАЗАНИЙ ПРИБОРА

Последовательно рассмотрены систематические и случайные причины, влияющие на надежность показаний микрокалориметра. Описаны способы устранения этих причин.

В настоящее время наши приборы достаточно надежны и можно полностью использовать их чувствительность.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ПОКАЗАНИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТРА

В одних и тех же условиях применения при одной и той же мощности, выделяемой в калориметрической камере, записи прибора должны быть одинаковыми.

Под одними и теми же условиями применения мы понимаем равенство температур термостата и содержимого камеры. Тепловые потери через верхнюю часть камер (не покрытую термопарами) должны происходить в одних и тех же условиях. Например, при калибровке по отклонению зеркальца гальванометра, основанной на использовании эффекта Джоуля, проволоки, подводящие ток к электросопротивлению, должны быть одинаковы; они должны быть и расположены одинаковым образом, чтобы утечки тепла через проволоки были равными.

Что касается тепловой мощности, выделяемой в камере, то в связи с этим следует рассмотреть три случая.

Первый случай. Тепловая мощность равна нулю. Этому случаю соответствует запись экспериментального нуля прибора. Экспериментальный нуль должен на графике соответствовать прямой линии без отклонений, т. е. прямой, параллельной оси времени. Запись экспериментального нуля при различной чувствительности прибора представляет собой лучшее средство для проверки надежности прибора. В первых микрокалориметрах с одним калориметрическим элементом мы наблюдали изменения экспериментального нуля во времени, что позволяло экспериментировать лишь в течение нескольких часов, но препятствовало применению калориметра в течение десятков часов.

В настоящее время мы получаем безукоризненную стабильность продолжительности опытов, в некоторых случаях превышающей м (в таких, например, как гидратация алюминатов кальция). Можно тать, что надежность измерений обеспечена в течение практически нес ниченной длительности экспериментов. Изменения в записи экспери тального нуля остаются всегда в пределах 1 *мм* при самой большой ствительности наших последних приборов, что соответствует изменен тепловыделений в пределах микроватта.

Второй случай. Тепловая мощность W, выделяемая в калориме постоянна. Это случай калибровки при использовании джоулевой лоты или при употреблении радиоактивного источника. Запись дол давать (в стационарном режиме) прямую, параллельную оси врем отклонение которой от экспериментального нуля Δ совершенно вос изводимо и пропорционально W.

Третий случай. Тепловая мощность, выделяемая в калориме переменна. Это имеет место в приборе-осциллографе. Для изучения дежности показаний в подобных переменных условиях в калори подают тепловую мощность W в течение некоторого времени и затем п пенно выключают ее через точно определенные промежутки врем Записанные кривые должны быть воспроизводимыми и должны допус введение поправок, отмеченных в разд. II гл. V.

II. ПРИЧИНЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ НЕДОСТАТОЧНУЮ НАДЕЖНОСТЬ ПОКАЗАНИЙ ПРИБОРА

1. *Причины систематические*

Большая часть причин, влияющих на надежность показаний бора, может быть исключена при правильном его конструиров Рассмотрим последовательно наиболее важные из них.

1. Причины, вызванные внутренней оболочкой и ее содержи

а) *Недостаточно правильное распределение термопар вокруг внутр оболочки.* В стационарном режиме одна и та же тепловая мощност выделяющаяся в камере, должна давать одно и то же отклонен каковы бы ни были расположение источника тепла внутри камеры содержимое. Мы показывали в гл. II, как важен этот результат. Он быть получен только благодаря совершенно правильному распредел термопар, число которых должно быть достаточно большим, и э. д. с. должна быть пропорциональна тепловому потоку независи распределения температур на стенках и в содержимом внутренней лочки (см. последний раздел гл. II).

б) *Тепловые потери через верхнюю часть калориметрической ка не покрытую термопарами.* Трудно и во всяком случае очень с. покрыть термоспаями верхнюю часть камеры. Поэтому необходим лать возможно малым тот тепловой поток, который удаляется чер верхнюю часть. Для этого необходимо:

а) применять цилиндрические камеры малого диаметра (относит длины l). Отношение сечения к боковой поверхности ($D/4l$) стан тогда малым; б) металлизовать боковую поверхность и основание ка контактирующие с патроном, на котором находятся внутренние термопар; закрыть верхнюю часть камеры тепловым изолятором (

вой пробкой, стеклом, пластической массой). Боковая стенка патрона, покрытая спаями, должна перекрывать верхнюю часть камеры.

Когда для калибровки прибора или для получения компенсирующего процесса используется эффект Джоуля, необходимо, чтобы соединительные проволоки на пути к нагревательному сопротивлению проходили через изолирующую пробку. Проволоки могут быть причиной значительных тепловых возмущений, если температура камеры отличается от температуры внешней среды калориметра. В этом случае может оказаться, что между постоянной тепловой мощностью W в камере и соответствующим отклонением Δ нет пропорциональности.

В большинстве случаев этот недостаток может быть устранен, если соединительные проволоки, предназначенные для получения теплоты Джоуля, расположить в хорошем тепловом контакте с металлическим блоком. Потеря тепла от камеры через проволоки нагревателя снижается тогда до очень малой величины, обусловленной лишь разностью температур между камерой и металлическим блоком (см. гл. VII).

Мы предприняли следующие хорошо оправдавшие себя меры: один конец нагревательного сопротивления припаиваем к камере (изготовленной из хорошо проводящего металла), а другой — к металлической части блока. Изолированная проволока, припаянная к серебряному патрону, помещается в металлический блок в хорошем тепловом контакте с ним. Ток, производящий эффект Джоуля, проходит по этой проволоке, по патрону и камере, которые находятся в очень хорошем электрическом контакте, через нагревательное сопротивление и через массу металлического блока.

Как мы показали ранее, использование радиоактивного вещества вместо эффекта Джоуля устраняет всякое тепловое возмущение, вызываемое подводящими проводами (гл. VII).

Очевидно, что все детали, соединяющие калориметрическую камеру с внешней средой (например, стержни для управления или трубки), должны иметь по возможности наименьшую теплопроводность.

2. **Причины, вызванные внешней средой.** В гл. IV показано, что невозможно создать внешнюю оболочку калориметра, температура которой в ходе опыта поддерживалась бы постоянной с точностью до одной миллионной градуса, вследствие чего необходимо применять дифференциальные установки. Мы напомним только выводы гл. IV, говорящие об обеспечении наилучшей надежности прибора.

Оба микрокалориметрических элемента, термобатареи которых соединены «навстречу друг другу», должны быть по возможности одинаковыми, и их внешние оболочки, расположенные в одном и том же металлическом блоке, должны быть в каждый момент при одной и той же температуре. Это последнее условие выполнить гораздо легче, чем условие постоянства температуры во времени. Достаточно изучить надлежащим образом форму блока и поместить его в термостат, строго обеспечивающий равенство *температур обоих калориметрических элементов*, в то время как сама температура в ходе опыта может изменяться.

Из наиболее интересных деталей прибора мы отметим те, которые превращают боковые тепловые возмущения в вертикальные. Это выравнивающие конусы, между которыми располагается металлический блок, содержащий калориметрические элементы (см. гл. IV и рис 12).

3. **Паразитные электродвижущие силы.** Мы показали (см. гл. II), что для устранения паразитных э. д. с., которые получаются в цепи термобатареи вследствие случайных изменений температуры, лучше всего

заключить всю цепь (включая гальванометр и коммутатор) в термостат калориметра.

Однако для температур выше 50—60° необходимо помещать гальванометр вне калориметра в термостате, находящемся при обыкновенной температуре.

Связь гальванометр — калориметр должна в таких случаях осуществляться при помощи подходящих теплоизолированных проволок (мы применяем платину), в которых не должны появляться паразитные термоэлектродвижущие силы. Проволоки предварительно исследуются с этой точки зрения.

Отметим, что используемый гальванометр должен быть отличного качества, в частности он должен быть нечувствительным к внешним магнитным полям, его нить подвеса не должна обнаруживать никакого остаточного торможения.

2. Случайные причины, нарушающие надежность прибора

Из наиболее частых случайных причин, которые влияют на надежность прибора, отметим следующие.

а) **Испарение жидкостей, содержащихся в калориметрической камере.** Если камера плохо закрыта, то может происходить испарение, вызывающее весьма заметное охлаждение. Экспериментальный нуль тогда смещается. То же самое происходит, если внешняя сторона камеры влажная: тогда также и в калориметре происходит охлаждение, мешающее экспериментированию. Следовательно, когда наблюдается ненормальное охлаждение, необходимо в первую очередь выяснить, не вызвано ли оно случайным испарением.

б) **Выделение тепла вследствие механических воздействий.** Достаточно надавить на калориметрическую камеру в направлении к основанию патрона, повернуть ее слегка вокруг оси и создать таким образом трение на стенках патрона, разбить оттянутый кончик, недостаточно хрупкий, подвигать мешалку и т. д., чтобы вызвать заметные тепловые эффекты. Вызванные подобными причинами выделения теплоты в основном недлительны, и запись позволяет отличить их довольно хорошо от тех, которые мы изучаем. К тому же эти случайные выделения теплоты можно измерять отдельно в ходе контрольных опытов. Чтобы избежать их, необходимо обращаться с нашими микрокалориметрами таким образом, чтобы не было ударов, вибраций и вообще всех явлений, в которых механическая энергия превращается в тепловую.

в) **Плохие электрические контакты.** Электротоки в детекторной термобатарее очень малы, порядка от 10^{-7} до 10^{-8} *а*. Электрические контакты должны быть безупречны и тщательно выполнены.

Мы применяем ртутные контакты в запаянных трубках или фрикционные контакты из серебра или платины.

г) **Влажность.** Влажность пагубно действует на термобатареи, превращая их в гальванические элементы. Она изменяет электрические сопротивления прибора.

Употребление осушителей (барита, активной окиси алюминия или силикагеля и т. д.) необходимо, когда работа проводится при температуре окружающей среды и тем более при низких температурах.

Наши калориметры помещены в лабораториях, кондиционированных с точки зрения гигрометрического состояния; при необходимости мы всегда применяем осушители.

Могут быть и другие факторы, влияющие на надежность показаний прибора (магнитные, электрические или термические возмущения, такие, например, как ненормальный нагрев плохо отрегулированного осветителя и т. д.), но мы особенно подробно отметили те, с которыми нам приходилось чаще всего встречаться на практике.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В начале наших работ мы располагали очень чувствительными приборами, но это их ценное качество могли использовать с уверенностью лишь частично вследствие изменений экспериментального нуля прибора. Тогда мы направили наши усилия на улучшение надежности показаний приборов и в настоящее время можем полностью использовать их чувствительность. Поле деятельности в области термокинетики оказывается и сейчас уже значительным, но мы предвидим возможность дальнейшего увеличения чувствительности и надежности показаний приборов. Улучшение чувствительности кажется достижимым при увеличении э. д. с. детекторной термобатареи (при употреблении большего числа термопар с повышенным коэффициентом термоэлектродвижущей силы) и с электронным усилением.

В настоящее время это усовершенствование осуществимо, но оно будет сопровождаться понижением надежности показаний, которую снова потребуется восстановить. Мы не сомневаемся в достижении успехов и на этом пути.

ГЛАВА

XI

ТОЧНОСТЬ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Точность измерений зависит от точности калибровок, измерений длины, времени, веса, электрических измерений и от исследования записанных кривых.

В этой главе рассматриваются приемы автоматической записи, дается описание установки для хронометража и т. д. Формулируются практические правила, обеспечивающие максимальную точность измерений.

Некоторые правила, касающиеся точности калориметрических измерений, были уже изложены в предыдущих главах; мы их только кратко напомним.

Точность микрокалориметрических измерений зависит прежде всего от точности калибровок, которые должны быть выполнены в условиях калориметрического эксперимента.

Она зависит также от точности отдельных измерений. Перечислим их.

а) *Измерения длины*: отсчеты отклонений зайчика гальванометра на градуированной шкале; изучение кривых, полученных либо фотографически, либо при помощи самописца (например, «фотопена» Бекмана).

б) *Измерения времени*: измерение продолжительности компенсирующих эффектов Джоуля и Пельтье; точная и автоматическая отметка (репераж) времени на записанных кривых.

в) *Измерение веса испытуемых веществ*: взвешивание на весах или в некоторых случаях микрокалориметрическое взвешивание.

г) *Электрические измерения*: потенциометрические измерения и измерения электрических сопротивлений.

д) *Различные способы измерения площади записанных кривых*: применение планиметров или графических методов.

Наконец, чтобы можно было отразить термокинетику изучаемых явлений, в записанные кривые необходимо внести поправки. Для этого требуется устанавливать значения производных в различных точках записанной кривой (см. гл. V). Так как эти поправки, как правило, малы, то можно ограничиться приближенным определением производных.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ОПЫТОВ С КОМПЕНСАЦИЕЙ ПО «НУЛЕВОМУ МЕТОДУ»

Мы показали (гл. IV), что нецелесообразно употреблять систему из двух дифференциальных калориметров, осуществляя в одном из них изучаемое тепловое явление, а в другом регулируемое явление такой же величины, что и первое, чтобы привести к нулю показания гальванометра, помещенного в цепь термоэлектрической батареи, соединяющей оба сдвоенных элемента.

Этот метод, ранее часто применявшийся, предполагает идентичность тепловых потерь в сдвоенных элементах; однако такое условие практически не реализуется, особенно когда содержимое обоих противостоящих калориметров не одинаково, например когда в одном из калориметров производят химическую реакцию, а в другом вызывают эффект Джоуля. В последнем случае особенно тепловые потери по подводящим проволокам не одинаковы вследствие неидентичности термической неоднородности.

В безукоризненно правильном нулевом методе тепловые потери отсутствуют. Один из противостоящих калориметрических элементов служит исключительно в качестве свидетеля и как бы играет роль тары, находящейся всегда при температуре внешней оболочки; другой элемент содержит рабочую камеру, где проводится изучаемый тепловой процесс, и в этом же самом элементе производится компенсация. Преимущество эффекта Пельтье заключается в том, что он дает возможность осуществлять точную компенсацию экзотермических явлений в самом калориметрическом элементе.

В этих условиях, как мы уже показали, выгода дифференциальной системы сводится к обеспечению постоянства экспериментального нуля, так как прибор делается независимым от изменений внешней температуры.

Таким образом, наши приборы являются приборами дифференциальными и с компенсацией теплоты в рабочем элементе, причем обе эти особенности обеспечивают постоянство экспериментального нуля и позволяют осуществить нулевой метод, исключающий тепловые потери.

Можно теперь задать вопрос, действительно ли необходимо выполнять в каждый момент строгую компенсацию. Сделать это можно, используя автоматически действующую аппаратуру (с фотоэлементом и электронным усилителем), регулирующую компенсирующий ток (Пельтье или Джоуля) при отклонении зайчика гальванометра от его положения равновесия. Наш опыт показал, однако, что идеальную компенсацию выполнить в совершенстве очень трудно. Она усложняет расчет скомпенсированного тепла и вследствие ненадежности обслуживающей системы подвержена систематическим ошибкам.

Мы предпочитаем проводить только частичную, но очень хорошо определяемую компенсацию и регистрировать нескомпенсированную часть. Последняя может быть уменьшена до 5—10% от скомпенсированной теплоты. Чтобы рассчитать заранее наиболее подходящие компенсирующие токи, проводим первый опыт без компенсации. В большинстве случаев этот опыт дает уже точность порядка 1%. Если же хотим получить более высокую точность, то проводим приближенную компенсацию при помощи постоянных токов в течение определенных длительных периодов времени. Эти токи соответствуют напряжениям, калибруемым всякий раз посредством потенциометров отличного качества. Сопротивления часто

проверяем. Мы работаем в изотермическом помещении, что значительно упрощает температурные поправки, которые необходимо вводить при электрических измерениях.

Как мы уже ранее отмечали, чрезвычайно удобно применение радиоактивного вещества для калибровки по отклонению, особенно в лабораториях, не оборудованных специально для точных электрических измерений. При очень малом объеме источника (например, радиевой иглы с радиоактивностью около 1 *мкюри*) получаем выделение теплоты, постоянное при любой температуре. При этом не требуются подводящие провода, вызывающие тепловые потери.

II. ДРУГИЕ МЕТОДЫ КАЛИБРОВКИ

Кроме тепловых эффектов, вызванных эффектом Джоуля или радиоактивными веществами, мы применяли и другие способы калибровки наших микрокалориметров.

Например, мы использовали значительную теплоту, поглощаемую при испарении воды (теплота испарения 1 *г* воды составляет около 600 *кал*). Так как это количество тепла для данной температуры точно известно, то калибровка сводится к определению убыли веса калориметрической камеры вследствие испарения содержавшейся в ней воды и к измерению соответствующей площади, записанной калориметрической кривой.

Мы исследовали также медленные химические реакции, протекающие с выделением хорошо известных количеств теплоты, подобно тому как это делается для калибровки калориметрических бомб при сжигании в кислороде чистой бензойной кислоты. Эталонное значение теплоты сгорания бензойной кислоты было определено Термохимической комиссией международного союза по теоретической и прикладной химии: 1 *г* бензойной кислоты выделяет при сгорании 26 437 ± 3 абсолютных джоуля.

Наши исследования в этом направлении еще не закончены, но думаем, что вполне возможно изготовить микробомбы, с которыми посредством сжигания бензойной кислоты можно было бы калибровать наши микрокалориметры аналогично принятому в настоящее время способу для макрокалориметрических измерений (см. ч. 2, гл. XI).

III. ИЗМЕРЕНИЕ ДЛИНЫ

Пользуясь шкалой, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца гальванометра, можно отсчитать положение изображения, сфокусированного в виде узкой щели, с точностью до 0,1 *мм*. Удаление шкалы от зеркальца в целях увеличения точности отсчета не дает никаких преимуществ.

На кривой, записанной фотографически, возможны отсчеты с точностью того же порядка. При калибровке по отклонению удаление на 20 *см* от экспериментального нуля дает точность 0,001, если предположить абсолютную ошибку в 0,1 *мм* при отсчете экспериментального нуля и записанной кривой.

Указанная выше точность может поддерживаться только в том случае, если прибор обладает такой надежностью измерений, при которой изменения экспериментального нуля в ходе опыта остаются в пределах 0,1 *мм*, и если само выделение теплоты обеспечено с точностью до 0,001.

Из приведенного примера видно, что точность измерения длины непосредственно связана с надежностью показаний калориметрического прибора.

Так как измерения длины и времени производятся обычно по записанным кривым, то мы должны рассмотреть и способы автоматической записи кривых.

Способы автоматической записи гальванометрических отклонений Δ в зависимости от времени

Автоматическая запись отклонений Δ зайчика гальванометра во времени t производится либо фотографически, либо самописцем.

а) **Автоматическая фотозапись.** Автоматическая фотозапись стала классической (рис. 34).

Световой пучок, падающий на зеркальце гальванометра, проникает через узкую щель F, освещенную лампой S. На зеркальце гальванометра

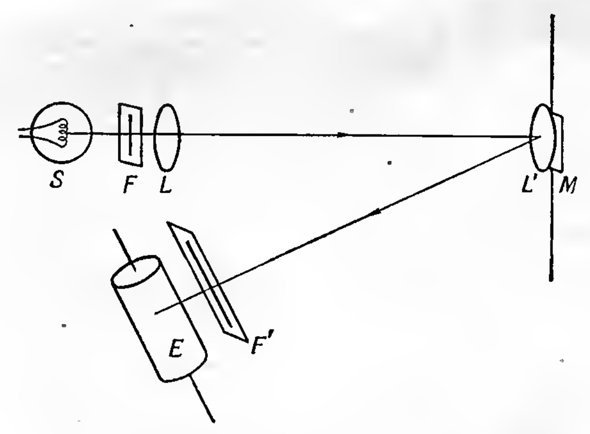


Рис. 34. Схема фотографического самописца.

проектируется изображение нити лампы S, передаваемое линзой L. Система, образованная зеркальцем M и линзой L', отражает четкое изображение F' на щель фотописца E.

Можно усилить свет на щели самописца, расположив цилиндр с водой вдоль этой щели.

Часть отраженного пучка направляется на градуированную линейку, что позволяет вести наблюдения за перемещением зайчика. На рис. 11 показано, как можно значительно уменьшить полезный объем системы автоматической фотозаписи, если световой пучок многократно отражать при помощи зеркал.

Автоматическая фотозапись имеет то преимущество, что она проста и относительно недорога. Фотозапись позволяет легко получать кривые в форме дискретной записи при помощи часов с электрическими контактами путем освещения щели самописца через правильные интервалы времени.

Однако эта система обладает серьезным неудобством, заключающимся в том, что видимая кривая может быть получена только после проявления

фотопленки, а не в процессе ее записи. Учитывая невозможность наблюдать по градуированной бумаге за опытами большой продолжительности без потери ценного времени, мы пришли к заключению о целесообразности замены автоматической фотозаписи прямой записью чернильным пером, управляемым световым бликом (зайчиком).

Такие приборы имеются в продаже: это фотопен Бекмана (США) и самописец фирмы «Сэфрам» во Франции.

б) **Автоматическая запись чернильным пером при помощи светового блика.** 1. *Фотопен Бекмана.* Фотопен Бекмана — очень чувствительный прибор, который записывает чернильным пером отклонения светового пучка, отраженного от зеркальца гальванометра. Принцип работы этого прибора показан на рис. 35.

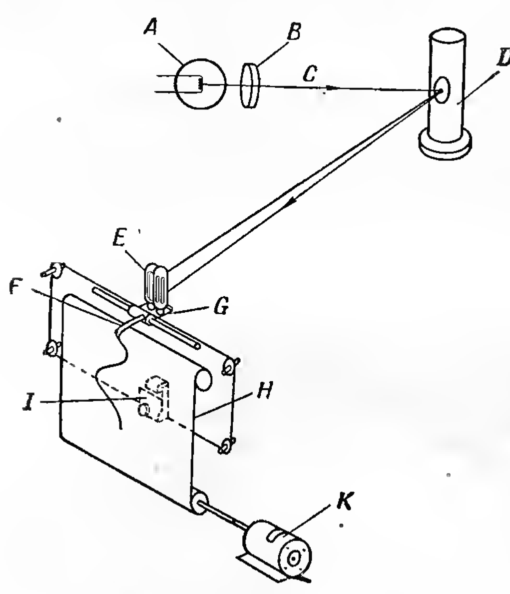


Рис. 35. Принципиальная схема фотопена Бекмана для записи отклонений зеркальца гальванометра.

Световой пучок C, спроектированный по выходе из источника света A линзой B на зеркальце гальванометра D, отражается зеркальцем и падает на два фотоэлемента E, смонтированных на каретке G, несущей перо F. Разность величин электрических токов, создаваемых этими двумя фотоэлементами, усиливается и используется для приведения в движение реверсивного мотора I, который в свою очередь приводит в движение каретку G.

Когда световой пучок от зеркальца отклоняется влево, то больше света падает на фотоэлемент слева, что заставляет мотор сместить каретку, несущую перо и фотоэлементы, налево. Аналогично при отклонении пучка света вправо каретка смещается направо. Когда же пучок света падает с одинаковой интенсивностью на оба фотоэлемента, каретка G остается неподвижной. Таким образом, перемещение светового пучка вызывает эквивалентное перемещение каретки, несущей перо. Смещения пера F записываются на линованную бумагу самописца H, которая перемещается с постоянной скоростью при помощи мотора K.

Точность аппарата такова, что автоматически обеспечивает запись смещения светового пучка до 0,1 *мм*, а скорость смещения каретки, несущей перо, такая, что вся длина шкалы пробегается за 2 *сек*.

Описанная система записи, позволяющая непрерывно наблюдать за отклонениями гальванометра, работает всегда надежно и вполне себя оправдала.

2. *Световой регистратор — «фотодин» (компании «Сэфрам», Париж).* Фотоэлектрический прибор, изготовленный в соответствии с последней установкой Тулен (1954), отличается от фотопена Бекмана тем, что два спаренных фотоэлемента заменены одной ячейкой фотосопротивления.

Последняя содержит слой активного сернистого кадмия, снабженного тремя контактами, через которые она присоединена к мосту Уитстона. Высокая чувствительность ячейки позволяет производить усиление по постоянному току. Усилитель содержит только три стандартные лампы и питается выпрямителем на одной катодной лампе.

Принципиальная особенность описанного прибора заключается в большой скорости смещения каретки (максимум 500 *мм/сек*) и быстроте

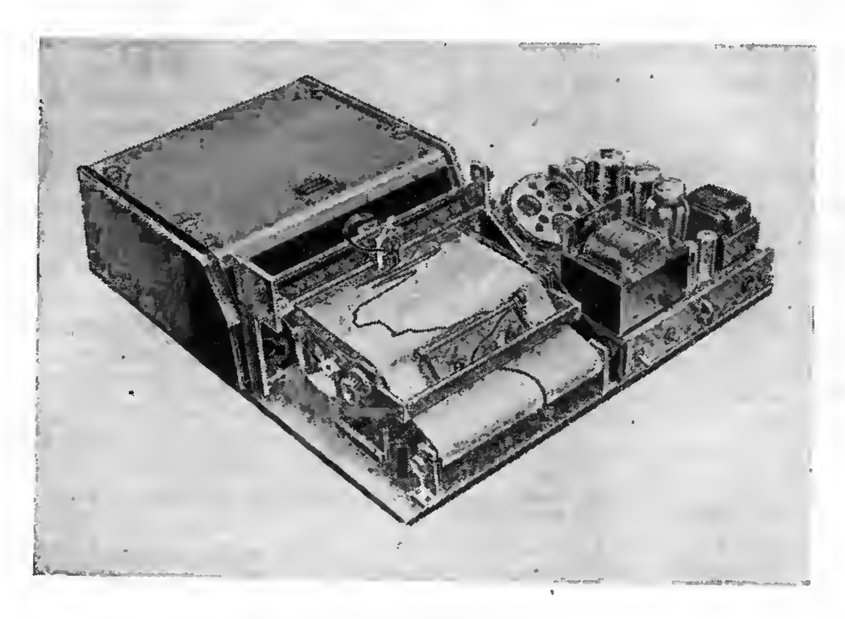


Рис. 36. Световой регистратор компании «Сэфрам».

установления равновесия (ускорение 3 *м/сек*). Эти качества прибора обусловлены стабилизацией вспомогательного сервомеханизма благодаря системе успокоения и применением малоинерционного мотора постоянного тока, присоединенного между двумя катодными повторителями, обеспечивающими быстрое реверсирование.

IV. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ

Мы организовали нашу лабораторию таким образом, чтобы можно было производить точные измерения времени при помощи приборов, записывающих кривые гальванометрические отклонения — время, и счетчиков времени, измеряющих продолжительность компенсирующих эффектов Джоуля и Пельтье. Мы синхронизировали все наши приборы, предназначенные для измерения времени с регулятором точности — электрическим хронометром, отбивающим секунды и гарантирующим точность 1 *сек* за 24 *час*.

Регулятор каждую секунду подает электрические сигналы, которые получаются при помощи датчика импульсов, превращающего их в новые сигналы, излучаемые по желанию с различной периодичностью (от 1 до

48 *сек*). Датчик импульсов соединен с самописцами посредством таблицы команд.

Регистраторы-самописцы снабжены зубчатым колесом, которое поворачивается на один зубец при каждом импульсе датчика. Записывающие цилиндры можно также вращать с различной, но строго определенной скоростью (цилиндр, несущий фотобумагу, может совершить один оборот за время от 1 часа до 15 дней).

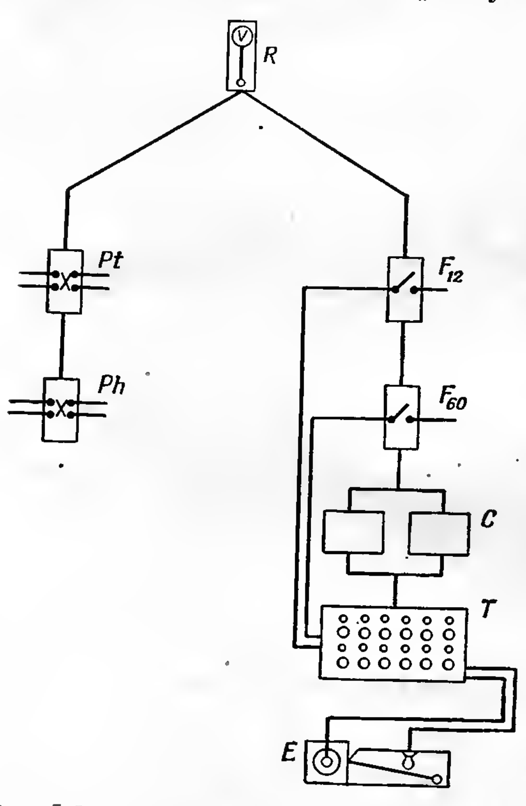


Рис. 37. Общая схема хронометрической установки.

R — электрические часы; *Pt* — программный регулятор температуры; *Ph* — программный регулятор влажности; F_{12} — команда вспышек через 12 *мин*; F_{60} — команда вспышек через 60 *мин*; *C* — датчик импульсов; *T* — распределительная таблица импульсов и вспышек для каждого из 12 самописцев; *E* — самописец, вмонтированный в калориметр.

Из предосторожности мы установили два датчика импульсов вместо одного для взаимной замены в случае выхода из строя одного из них.

Таблица команд имеет коммутатор с многочисленными контактами на каждый самописец (в нашей последней установке мы располагаем 12 самописцами) и со световым сигналом, показывающим, что предусмотренный режим выполняется нормально.

Система каждый час дает световую вспышку, которая равномерно освещает щель каждого самописца и отмечает фотографически время на бумаге. Другой излучатель, действуя через каждые 12 *мин*, делает периодические отметки с помощью более слабых вспышек.

Часовая запись на фотобумаге оказывается очень полезной для того, чтобы можно было учесть деформации бумаги, происшедшие при разворачивании и сушке, и особенно, чтобы облегчить отсчеты времени, представляющие абсциссы точек записанной кривой.

С другой стороны, мы организовали подачу команд через регулятор точности электрических счетчиков времени, предназначенных для измерения продолжительности компенсирующих токов и также для их автоматического включения или выключения по заранее разработанной программе.

Таким образом, все измерения времени выверяются по точному часовому эталону нашей лаборатории.

На рис. 37 дана общая схема установки; из схемы видно, что регулятор времени предназначен также и для того, чтобы обеспечить функционирование программного регулятора температуры и влажности для машины, кондиционирующей воздух калориметрических лабораторий (см. гл. XII).

V. ИЗМЕРЕНИЕ МАСС ИЗУЧАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Обычно мы работаем с массами вещества порядка 0,1 *г*. Взвешивание с точностью до 0,01 *мг* дает здесь точность результатов, равную 0,0001. Но очень часто мы вынуждены оперировать с массами значительно меньшими, и тогда точность взвешиваний может стать неудовлетворительной.

Так, мы должны были оценить вес воды, поглощенной в форме мономолекулярной пленки в течение опыта по адсорбции на 0,45 *г* анатазы, удельная поверхность которой была равна 8 $м^2/г$. Вес такой пленки составлял 1,0 *мг*; это была вода, медленно адсорбированная за время около 10 *час*. Вес ее определяется разностью результатов двух взвешиваний; относительная ошибка равна 0,02; допускаем, что каждое взвешивание сделано с точностью до 0,01 *мг*.

Ясно, что точность взвешивания здесь значительно ниже самого калориметрического измерения.

Было необходимо, следовательно, найти другой способ взвешивания. Тогда мы заменили весы самим калориметром, что позволило нам получить исключительно высокую точность. Действительно, при испарении 1 *мг* воды поглощается 0,6 *кал*. Если испарение продолжалось 10 *час*, то это означает, что поглощалось 0,6/36 000 = 1/60 000 *кал/сек*. А наш прибор записывает отклонение в 1 *мм* (по шкале, удаленной на 1 *м* от зеркальца) при тепловыделении $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ *кал/сек*. Для тепловыделения, соответствующего испарению 1 *мг* воды в течение 10 *час*, отклонение составляет 118 *мм*. Оценка веса производится с относительной точностью, близкой 0,001.

В данном частном случае никакие весы не могут дать подобной точности.

VI. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Для выполнения калибровок или проведения самих калориметрических опытов необходимы следующие электроизмерительные приборы:

эталонный нормальный элемент,
эталонное сопротивление,
прецизионный мост Уитстона,
прецизионный потенциометр,
гальванометр.

Наши экспериментальные измерения практически сводятся к измерениям электросопротивлений или разности потенциалов. Определение силы тока производится на основании измерений напряжения на концах известного сопротивления, через которое проходит ток.

Электрические измерения могут быть проведены с весьма большой точностью, конечно, при условии, если располагать очень точными эталонами э. д. с. и сопротивлений, которые необходимо периодически проверять в государственных измерительных центрах.

С другой стороны, исследователи должны определить значение механического эквивалента калории, которое они используют в определениях джоулева тепла. Начиная с 1930 г. в исследовательских лабораториях США (Россини, 1955) принято считать 1 калорию равной 4,1833 международного джоуля. С 1 января 1948 г. это значение калории отнесено к абсолютному джоулю. Учитывая принятое в 1947 г. Национальным бюро стандартов США соотношение между электрическими единицами (между-

народными и абсолютными) получаем: 1 калория равна 4,1840 абсолютных джоулей.

При таком определении калория не зависит от удельной теплоемкости воды.

Для некоторых биологических лабораторий, где наибольший интерес представляют термокинетические измерения и измерения термогенеза и где вышеуказанные электроизмерительные приборы малоудобны, следовало бы рекомендовать для калибровки радиоактивные источники, тепловой дебит которых должен быть точно измерен в хорошо оборудованных калориметрических лабораториях.

Компенсация эффектами Пельтье и Джоуля становится излишней, если точность измерений не превышает 1%. В этом случае можно исключить все электроизмерительные приборы и заменить их, например, несколькими эталонными радиевыми иглами.

VII. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОЩАДИ ЗАПИСАННЫХ ГРАФИКОВ

Полученные с помощью самописца кривые дают сведения о тепловой мощности процесса во времени, а площадь, заключенная между этими кривыми и осью времени, соответствует количеству теплоты, выделившейся в интервале времени между двумя определенными моментами.

Если из записи должны быть получены предельно точные данные, то важно точно оценить эту площадь. Нам кажется полезным дать несколько практических указаний, относящихся к измерению площадей.

а) **Применение планиметров или интеграторов.** Эти приборы, как правило, неточны; дающие же хорошую точность очень дороги. Тем не менее имеет смысл использовать планиметры как средство контроля определений, сделанных путем расчета или графическим методом.

б) **Метод взвешивания.** На листке бумаги (однородной толщины), прозрачной или целлофановой, обрисовываем контур поверхности, площадь которой надо измерить. Вырезав этот контур, взвешиваем бумагу и сравниваем найденный вес с весом вырезанного из той же бумаги прямоугольника, площадь которого точно соответствует известному количеству теплоты.

Метод довольно длителен, и, так как не известны колебания в толщине взвешиваемой бумаги, он не позволяет судить о точности измерений*.

в) **Графические методы.** 1. *Разложение на прямоугольники, трапеции, треугольники.* Иногда поверхность, площадь которой надо измерить, удобно разложить на прямоугольники, трапеции, треугольники; метод применяется преимущественно в том случае, когда изучаемая кривая образована явно прямолинейными отрезками.

2. *Замена кривой многоугольным контуром.* Как мы уже указывали выше, можно использовать почасовую (или 12-минутную) разметку кривой, полученную фотозаписью, чтобы получить достаточно хорошее измерение площади под записанной кривой.

Для этого кривую сводим к многоугольному контуру (рис. 38).

$$A_1A_2 \ldots A_{n-1}A_na_na_1.$$

* Точность этого метода можно повысить, если взвешивать ряд прямоугольников, вырезанных из той же бумаги, и затем пользоваться средним весом бумаги площадью 1 $см^2$. Тогда колебания в толщине бумаги до известной степени усредняются. — *Прим. ред.*

Проекции вершин контура A_1A_2 на оси времени расположены на одинаковых расстояниях. Эти расстояния выражают одну и ту же продолжительность времени, допустим α часов.

Общая площадь равна

$$\frac{A_1a_1+A_2a_2}{2}\alpha+\frac{A_2a_2+A_3a_3}{2}\alpha+\ldots+\frac{A_{n-1}a_{n-1}+A_na_n}{2}\alpha=$$
$$=\alpha\left(\frac{A_1a_1+A_na_n}{2}+A_2a_2+A_3a_3+\ldots+A_{n-1}a_{n-1}\right).$$

Получаем одно значение площади с недостатком, когда чертим многоугольник, вписанный в экспериментальную кривую, и одно значение с избытком, когда чертим описанный многоугольник, стороны которого служат касательными к различным участкам кривой. Среднее значение дает площадь кривой с известными пределами погрешности — высшим и низшим.

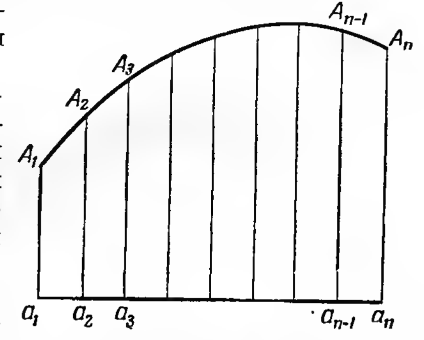


Рис. 38. Измерение площади под записанной кривой.

3. *Графическое интегрирование записанных кривых.* Превосходный метод графического интегрирования по Массо был нам указан Г. Лавиллем (Национальный научно-исследовательский центр в Марселе). Метод отличается замечательной простотой и точностью; ниже мы излагаем его применительно к расчету наших кривых, которые представляют тепловую мощность y (теряемую рабочей камерой калориметра) в зависимости от времени t.

а) Допустим, имеется прямоугольник $aABb$, сторона которого ab сливается с осью Ot (рис. 39, *1*). Отложим на этой оси в отрицательном направлении отрезок OP, который назовем основанием и который выбираем как произвольную единицу времени для удобства построения чертежа. Пусть α — проекция A на Oy. Проведем $P\alpha$ и из точки a проведем AB' параллельно к $P\alpha$. Длина $B'b$ численно равна площади прямоугольника $aABb$.

Действительно, из подобия треугольников $PO\alpha$ и abB' следует, что

$$\frac{aO}{PO}=\frac{B'b}{ab}, \text{ или } \frac{Aa}{1}=\frac{B'b}{ab},$$

откуда

$$B'b=ab\times Aa.$$

б) Пусть теперь (рис. 39, *2*) дуга кривой ACB описывается функцией

$$y=at^3+bt^2+ct+d.$$

Необходимо рассчитать площадь трапеции $aACBb$. Согласно формуле Симпсона, площадь этой трапеции равна площади прямоугольника aA_1B_1b, основание которого равно ab, а высота определяется следующим образом.

Проводим хорду AB и отмечаем ее середину M. Через эту точку проводим параллель к оси Oy, которая пересекает кривую в точке C. Отмечаем точку I так, чтобы $CI = CM/3$. Точка I, называемая средней точкой дуги ABC, имеет в качестве ординаты CI искомую величину прямоугольника aA_1B_1b.

Это свойство строго справедливо для кривых третьей степени и тем более для кривых второй и первой степени.

в) Любая кривая всегда может быть разложена на отдельные дуги достаточно малой протяженности, чтобы их можно было уподобить дугам кривых третьей степени. Впрочем, не обязательно брать дуги чрезмерно

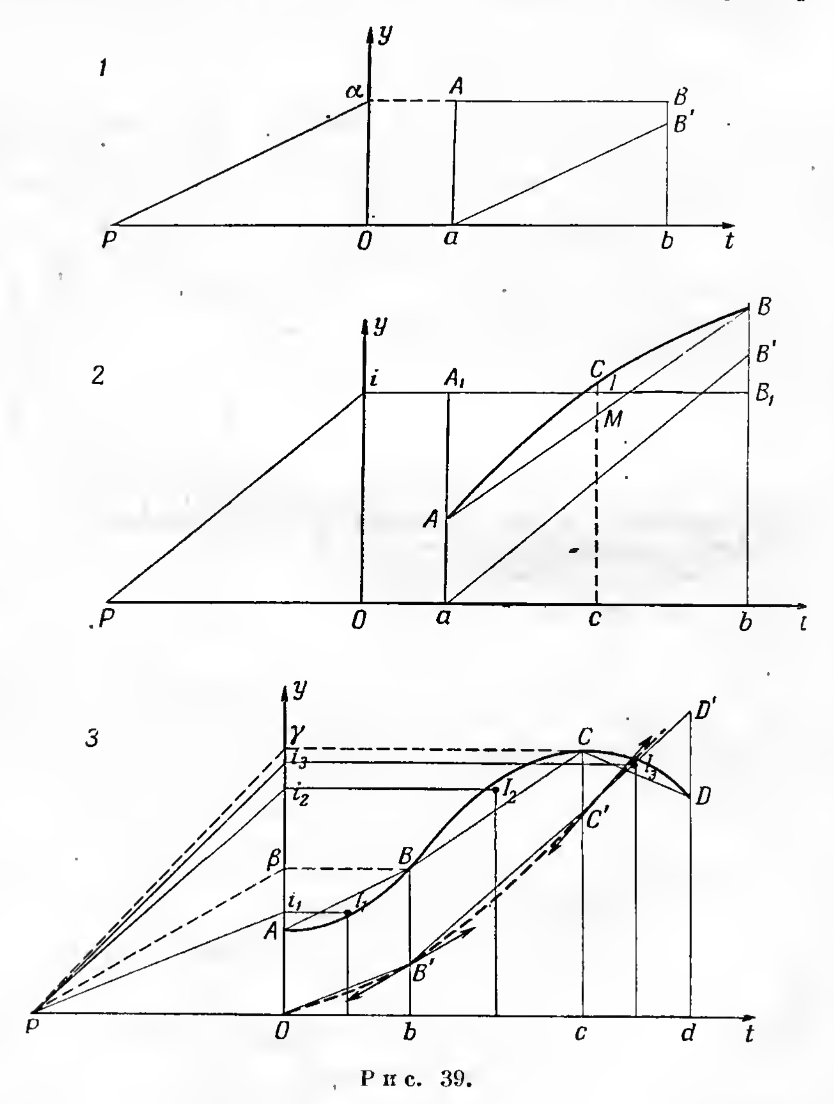


Рис. 39.

малыми. Уподобление данной кривой дуге третьей степени требует совпадения четырех точек, что обеспечивает близкое совпадение промежуточных точек. Нужно только просто избегать деления кривой на такие дуги, которые представляли бы больше одной точки склонения. График на рис. 39, *3* может быть выполнен следующим методическим приемом. Кривую *ABCD* делим на отдельные дуги *AB*, *BC*, *CD*. Проводим хорды *AB*, *BC*, *CD*, берем их середины и наносим средние точки I_1, I_2 и I_3, которые переносим на ось *Oy* в точках i_1, i_2 и i_3.

На оси Ot наносим основание OP. Соединяем точку P с точками i_1, i_2 и i_3. Затем, исходя из точки O, чертим параллель к Pi_1 до B'. От B' проводим параллель $B'C'$ к Pi_2; наконец, от C' проводим параллель $C'D'$ к Pi_3. Длина конечной ординаты dD' представляет (с точностью масштаба) значение определенного интеграла

$$\int_0^d f(t)\,dt.$$

Заметим, что промежуточные точки B', C' являются точками кривой, представляющей первообразную (или неопределенный интеграл) функции $f(t)$. Эту кривую целесообразно вычертить, и метод Массо заменяет, таким образом, не только планиметр, но и интегратор. Чтобы точно определить полученную кривую, достаточно построить касательные. Например, чтобы получить касательную в B', проектируем точку B на Oy и проводим прямую βP; тогда касательная в точке B' будет параллельна $P\beta$.

Этим методом при тщательно вычерченной кривой чертежник средней квалификации может достигнуть точности 0,001.

ГЛАВА

XII

ПОМЕЩЕНИЕ ДЛЯ УСТАНОВКИ МИКРОКАЛОРИМЕТРА

Чтобы выполнять точные микрокалориметрические измерения, необходимо работать в лабораториях, надлежащим образом кондиционированных по температуре и влажности. В этой главе дается описание системы кондиционирования воздуха, действующей в наших микрокалориметрических лабораториях.

Если ограничиться средней точностью измерений 1—2%, то работу можно вести и не в термостатированном помещении.

Условия в микрокалориметрической лаборатории зависят от требуемой точности измерений.

1. *Температурные условия.* Лаборатория с постоянной температурой рекомендуется только для точных измерений, в которых до начала длительных экспериментов по калибровке применяются электроизмерительные приборы. Такие лаборатории необходимы также и для изучения самих калориметров с целью введения усовершенствований, обеспечивающих надежность измерений.

Обычные измерения, в которых должна достигаться точность порядка только 1%, можно производить в лаборатории, термостатированной приблизительно до 1° или вообще не термостатированной, но защищенной от резких температурных изменений, вызываемых потоками воздуха или солнечным освещением. Такие лаборатории оборудуют в подвальном помещении или в центральной части здания. Последний случай рекомендуется преимущественно для лабораторий биологического термогенеза, в которых не применяют электрической компенсации.

2. *Влажность.* Мы уже отмечали, насколько опасна влажность для наших микрокалориметрических приборов.

Кроме процессов окисления, приходится считаться и с возможностью возникновения электродвижущих сил электрохимической природы в термопарах, загрязненных солями. Поэтому приборы должны находиться в сухой атмосфере.

Осушение воздуха, очевидно, не имеет смысла, если приборы функционируют при температуре, значительно превышающей комнатную.

Но при работе в условиях средних температур целесообразно ввести в калориметр осушители, предварительно, насколько это возможно, добившись герметичности прибора.

При пониженных температурах особенно следует учитывать процессы конденсации, которые тем более опасны, чем ниже температура. В этих случаях необходимо применять все меры защиты против влажности, а для этого нужно

1) обеспечить как можно лучше герметичность прибора;

2) максимально снизить влажность воздуха;

3) ввести в прибор осушители, особенно вблизи микрокалориметрических элементов, гальванометров, коммутаторов, которые могут покрываться влагой. Мы помещаем силикагель или активированную окись алюминия в тех местах, которые наиболее страдают от влажности, и едкий барий вблизи микрокалориметрических элементов [$Ba(OH)_2$ поглощает одновременно воду и CO_2].

В настоящее время научный центр микрокалориметрических исследований в Марселе располагает лабораториями четырех типов:

1) лаборатория для точных измерений, где температуру можно изменять по желанию от 10 до 40° с кондиционированием до 0,05° и постоянной влажностью;

2) лаборатории, предназначенные для физико-химических измерений средней точности (около 1%) и для исследований биологического термогенеза, в которых допустимо нестрогое кондиционирование;

3) лаборатория для измерений при высоких температурах (до 1000°) без кондиционирования воздуха;

4) лаборатория для измерений при низких температурах. В помещении такой лаборатории в настоящее время установлен микрокалориметр, позволяющий работать при температуре до —30°. Калориметр снабжен криостатом, в котором производится циркуляция охлаждающей жидкости (50%-ной смеси воды с гликолем). Здесь можно с успехом работать также и при температурах, более низких, с использованием соответствующих криостатов. В лаборатории, предназначенной для низкотемпературных калориметров, непрерывно циркулирует ток сухого воздуха.

1. СТРОГОЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ВОЗДУХА

Опишем кратко способ, принятый для строгого кондиционирования воздуха в одной из наших микрокалориметрических лабораторий. Мы успешно используем этот способ в течение 5 лет. Такое же устройство с хорошими результатами применяется в Исследовательском центре фирмы «Пешинэ».

Особенности способа заключаются в следующем. Помещение термостатировано в том смысле, что распределение температур в нем постоянно во времени, но не однородно по всему объему.

В комнате циркулирует ток воздуха постоянной влажности. Температура и влажность очень мало изменяются при небольших возмущениях, например вызванных входом человека в комнату, кратковременным открыванием двери, электрическим освещением и т. д.

Микрокалориметры в лаборатории также находятся в токе воздуха, характеристики которого постоянны. Это позволяет термостатам калориметров функционировать в оптимальных условиях. Действительно, тер-

мостат выполняет свои функции тем лучше, чем меньше изменяются внешние условия.

Режим скоростей воздуха, продуваемого через комнату, должен оставаться постоянным, и, в частности, скорость подаваемого воздуха при входе не должна подвергаться никакому изменению. Следовательно, регулирование температуры нельзя осуществлять путем изменения скорости подачи воздуха в помещение.

Регулирование температуры. Температура регулируется током воздуха, кондиционируемого вне лаборатории и циркулирующего по замкнутому контуру (пульсирующий воздух). Чтобы распределение скорости

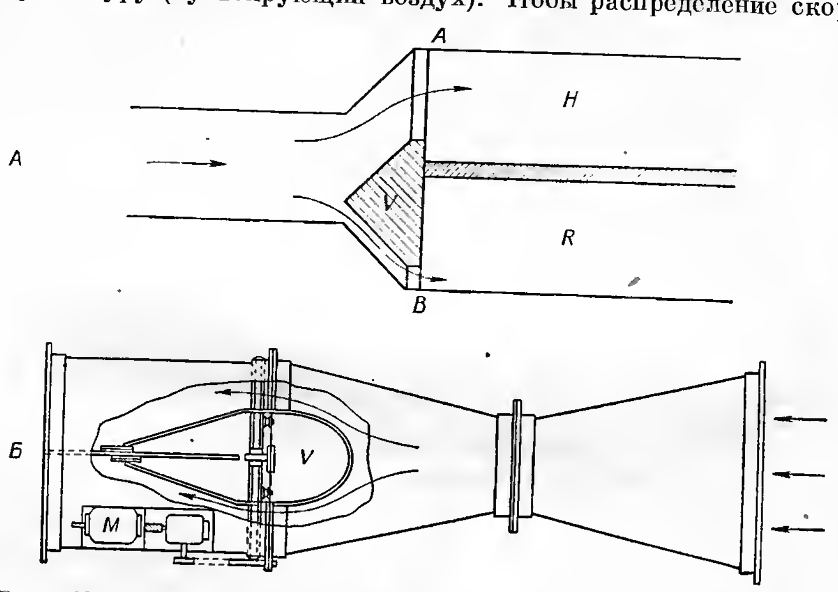


Рис. 40. Затвор, распределяющий поток воздуха между нагревающим и охлаждающим отделениями.

А — общая схема; *Б* — детальная схема; *Н* — нагревающее отделение; *V* — внутренний затвор; *R* — охлаждающее отделение; *М* — сервомотор с редуктором.

было правильным, воздух входит в комнату через отверстия в потолке, довольно многочисленные, выходит через нижнюю часть и снова возвращается в кондиционер.

Последний состоит из камеры, разделенной на две части, которые представляют собой два ответвления основного канала. В одной части находятся нагревательные сопротивления, в другой — охлаждающий аппарат. Каждая из частей поддерживается при практически постоянной температуре (например, 50 и 0°) с помощью надлежащих терморегуляторов.

Затвор *V*, управляемый червячной системой, автоматически регулирует соотношения холодного и горячего воздуха, который попадает в помещение (рис. 40). В общем случае одна из двух систем (нагревающая или охлаждающая) находится в действии благодаря контактам, функционирующим в конце хода затвора таким образом, что всегда одна из двух перегородок играет роль боковой задвижки.

Перемещение затвора производится изнутри комнаты при помощи простого ртутного терморегулятора с чувствительностью до 0,02° и посредством серии реле.

Регулирование влажности воздуха осуществляется аналогичной системой. Затвор направляет часть воздуха на осушающий аппарат, содержащий активированную окись алюминия, в то время как остальная часть проходит, не подвергаясь осушению.

Смещения затвора управляются ртутным терморегулятором с увлажненным резервуаром. На рис. 40, *Б* показано горизонтальное сечение затвора, которому придана аэродинамическая форма для уменьшения сопротивления.

Перемещение затвора. Затвор должен работать в следующих случаях:

1) когда температура комнаты отклоняется от равновесной и ее необходимо как можно быстрее восстановить;

2) когда температурное равновесие достигнуто и необходимо его поддерживать;

3) когда температура в помещении понижается или наоборот (направление смещения затвора должно измениться);

4) наконец, учитывать тепловую инерцию комнаты. Когда производят резкое смещение затвора для изменения температуры воздуха, входящего в помещение, терморегулятор (помещенный при выходе воздуха) записывает соответствующее изменение температуры только спустя n минут. Мы установили экспериментально, что запаздывание в n минут соответствует продолжительности полного обновления воздуха в комнате; например, если общий объем помещения равен 100 $м^3$, а приток воздуха 450 *л/сек*, то имеем

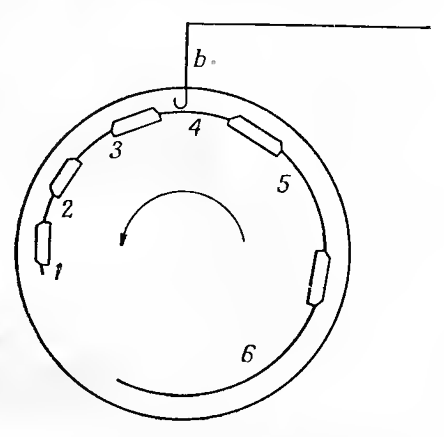


Рис. 41. Колесо часового механизма, регулирующее ход затвора.

$$n = \frac{100\,000}{450} = 222 \text{ сек} = 3{,}7 \text{ мин}.$$

Необходимо, следовательно, чтобы затвор мог оставаться неподвижным в течение n минут на каждой из последовательных позиций, к которым он подводится (темпоризация).

Чтобы выполнить вышеописанные условия, мы используем часовой механизм, связанный с колесом, на котором укреплены контакты, как указано на рис. 41. Колесо равномерно вращается (один оборот в час). Когда щетка касается контактов, то сервомотор, управляющий движением затвора, приостанавливается. Когда щетка b находится между контактами, сервомотор смещает затвор в направлении охлаждения или нагревания в зависимости от установки контакта ртутного терморегулятора.

При прохождении щетки по контактам мотор не работает n минут (продолжительность, соответствующая тепловой инерции помещения). Последовательные интервалы между контактами следуют по возрастающей геометрической прогрессии в отношении 2 : 1, первый интервал соответствует продолжительности работы мотора 15 *сек*, в течение которых смещение затвора равно 1 *мм*. Второй интервал соответствует 30 *сек* (смещение на 2 *мм*), третий интервал 1 *мин* (смещение на 4 *мм*) и т. д.

Наряду с этим колесо резко возвращается назад при каждом замыкании или размыкании контакта ртутного терморегулятора.

Предположим, что температура лаборатории далека от искомой равновесной температуры, зафиксированной положением контактного ртутного терморегулятора. Допустим, что в помещении слишком холодно. Тогда часовой механизм будет включать сервомотор в течение более или менее длительного периода, прерываемого остановками на n минут. Так как эти остановки делаются все менее частыми, средний ход мотора ускоряется. В определенный момент замыкается контакт ртутного терморегулятора, колесо часового механизма резко возвращается назад, щетка смещается с контакта первого интервала (в 15 *сек*) и сервомотор начинает вращаться в обратном направлении. В момент контакта терморегулятора затвор перекрывает положение равновесия и изменение направления смещения затвора позволяет возврат к положению равновесия. Но на этот раз возвращение происходит более медленно, поскольку щетка находится в первых интервалах контактора часового механизма. При выключении контакта терморегулятора колесо механизма вновь возвратится назад и снова изменится направление вращения сервомотора.

В конечном счете после двух или трех таких циклов щетка будет использовать только первый интервал контакта механизма, что соответствует продолжительности колебаний в 15 *сек* и смещениям затвора на 1 *мм*.

Таким образом, система позволяет следить за положением затвора, который обеспечивает терморегулирование помещения с точностью до 1 *мм* (при общем возможном смещении затвора на 400 *мм*).

Если в лаборатории происходит значительное термическое возмущение (открывание двери, присутствие наблюдателей), то щетка сходит с первого интервала и быстро возвращается к новому положению равновесия.

На рис. 42 представлена электрическая схема терморегулирования.

II. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПОМЕЩЕНИЯ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Помещение имеет объем 100 $м^3$. Приток кондиционированного воздуха происходит сверху. Воздух проникает в лабораторию через центральный канал, который имеет симметричные разветвления с регулируемыми отверстиями.

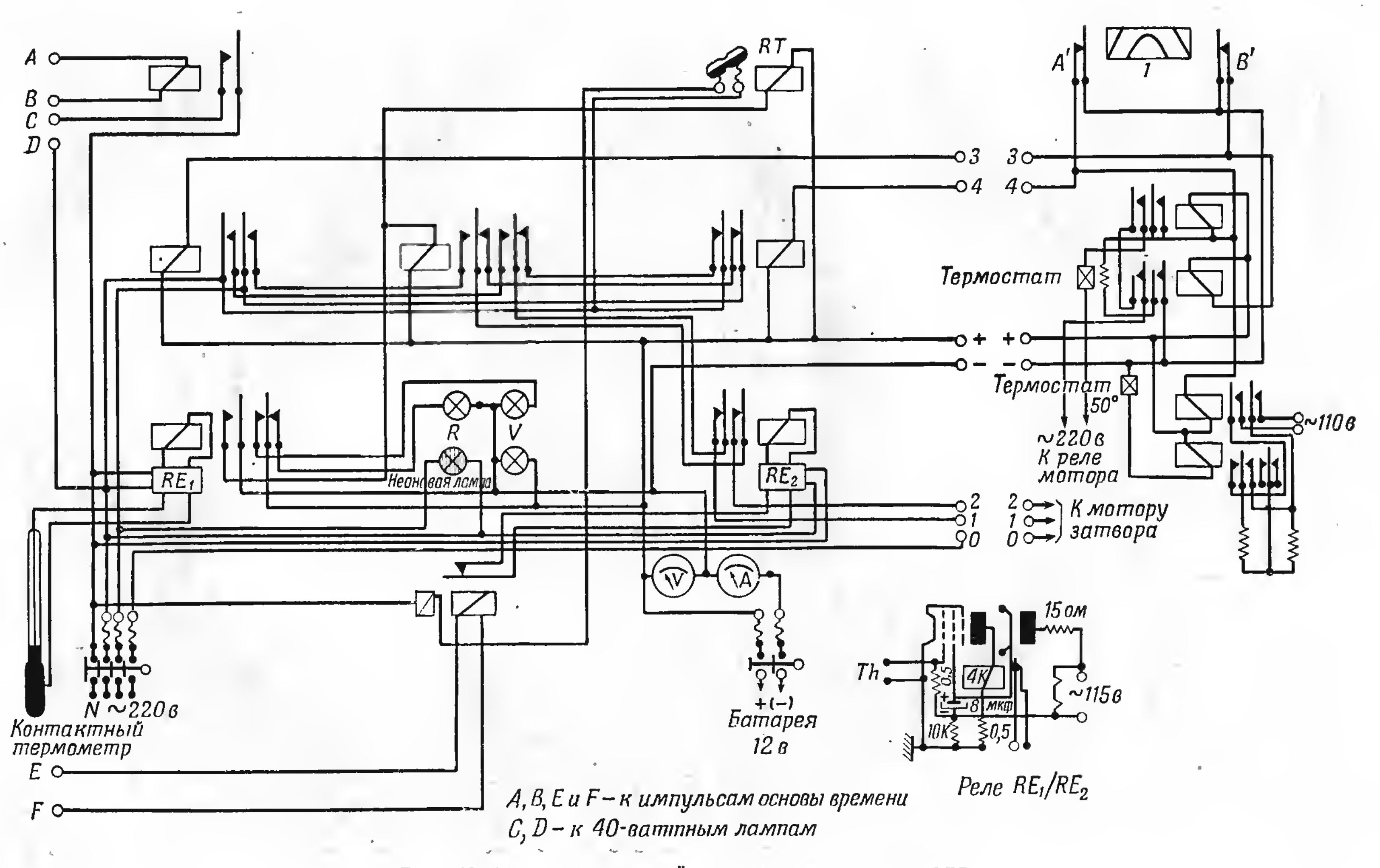
Через отверстия воздух подается в помещение равномерно в виде «дождя», а уходит через кожух в каменной кладке около пола, снабженной регулируемыми отверстиями на уровне земли.

Снаружи воздух поступает во всасывающий канал, который подводит его к вентилятору.

Последний снова посылает воздух на первый затвор, регулирующий поступление воздуха в два канала, один из которых имеет охладитель, а другой — нагревательные сопротивления.

Затем воздух достигает второго затвора, который направляет часть его к аппарату-осушителю с активированной окисью алюминия, а другая часть проходит, минуя осушитель. После смешения воздух возвращается в помещение.

На рис. 43 дан разрез всего машинного отделения, где происходит кондиционирование воздуха.



A, B, E и F – к импульсам основы времени
C, D – к 40-ваттным лампам

Рис. 42. Схема электрической системы терморегулирования.

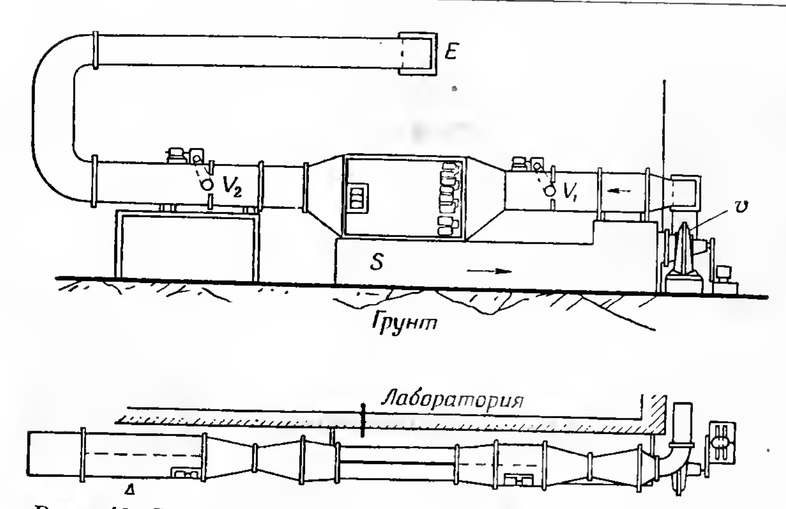


Рис. 43. Схема кондиционира, помещенного вне лаборатории.

S — выход воздуха из лаборатории; E — вход воздуха в лабораторию; v — вентилятор; V_1 — терморегулирующий затвор; V_2 — затвор, регулирующий влажность воздуха; A — осушающее отделение (с активированной окисью алюминия).

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАВНЕНИЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГО РАБОЧУЮ КОМНАТУ

Рабочую комнату можно сравнить с внутренней оболочкой калориметра, в котором может быть произведена частичная термическая компенсация, но температура внешней стенки которого θ_e медленно изменяется с течением времени. Температуру внутренней оболочки θ_i желательно поддерживать постоянной.

Значения температур θ_i и θ_e должны быть заранее определены; они не однородны и в каждый момент представляют только средние значения.

Условимся называть температурой помещения θ_i температуру воздуха, выходящего из комнаты через многочисленные отверстия в кожухе.

Внешняя температура θ_e рассчитывается как средняя из температур внешних стен комнаты при учете поверхности каждой из стен.

Имеем, таким образом, $\theta_e = \frac{\Sigma s\theta}{\Sigma s}$, где θ — однородная температура участка стенки с поверхностью s.

Стены рабочей комнаты равномерно проложены слоями из пластинок чистой корковой пробки толщиной 4 *см*, склеенной силикатным клеем и расположенной между кирпичной стеной и слоем бетона; теплопроводность стен весьма однородна, что увеличивает аналогию с калориметрическим элементом.

Внутри комнаты выделяется тепловая мощность W_1 (от термостатов, ламп, в результате присутствия экспериментаторов); в то же время машина кондиционирования воздуха, поступающего в комнату, подает тепловую мощность W_2. Таким образом, общая тепловая мощность, введенная в комнату, равна

$$W = W_1 + W_2.$$

Теплота W частично теряется из-за потерь через стены помещения. Эти потери прямо пропорциональны разности температур $\theta = \theta_i - \theta_e$; мы обозначаем ее $p\theta$, где p — коэффициент теплообмена.

За счет другой части теплоты W происходит повышение температуры комнаты и увеличение на $d\theta$ разности температур помещения и внешней среды в течение времени dt. Окончательно получаем уравнение, аналогичное уравнению Тиана:

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt}, \tag{1}$$

где μ обозначает «кажущуюся теплоемкость помещения».

Фактор μ представляет собой среднюю теплоемкость, которую надо исправить на термическую неоднородность, определяемую опытным путем.

Если внутри помещения выделяется постоянная тепловая мощность, то θ должна изменяться в зависимости от времени по следующему закону:

$$\theta = \frac{W}{p} + \theta_0 e^{-t/\tau}, \tag{2}$$

Здесь $\tau = \mu/p$ — константа времени помещения.

Предположим, что для $t = 0$ θ равно нулю; отсюда находим $\theta_0 = -W/p$.

Для $t = \infty$ имеем $\theta = \theta_M = W/p$. Отсюда

$$\theta = \theta_M (1 - e^{-t/\tau}). \tag{3}$$

При постоянной мощности W, выделяемой в помещении, тепловое равновесие достигается практически по истечении определенного времени; так, равновесие достигается с точностью по крайней мере до 1% по истечении времени $t = 5\tau$.

Расчет p. Для случая, когда устанавливается тепловое равновесие, уравнение (1) может быть записано в следующем виде:

$$W = p\theta.$$

Пример. В нашем кондиционированном помещении, объем которого равен 100 *м*³ и дебит тока воздуха, проходящего через него, 1500 *м*³/*час*, осветительные лампы накаливания выделяют тепловую мощность 500 *вт*, или 120 *кал·сек*⁻¹. Мы нашли, что

$$\theta_M = 6{,}8°.$$

Тогда $p = 17{,}6$ *кал·сек*⁻¹.

Расчет τ. Из уравнения (3) следует, что

$$\lg \frac{\theta - \theta_M}{\theta_M} = -0{,}4343 \frac{t}{\tau}.$$

Разность температур $\theta = \theta_M/2$ достигается по истечении времени

$$t_{1/2} = \tau \frac{\lg 2}{0{,}4343} = 0{,}69\tau.$$

Пример. Мы находим $t_{1/2} = 13{,}8$ *час* $= 0{,}497 \cdot 10^5$ *сек*. Отсюда $\tau = 0{,}72 \cdot 10^5$ *сек*.

Расчет μ. Из уравнения (2) получаем

$$\mu = p\tau.$$

Находим $\mu = 17{,}6 \cdot 0{,}72 \cdot 10^5 = 1{,}27 \cdot 10^6$ *кал·град*⁻¹. Уравнение нашего помещения приобретает, таким образом, следующую форму:

$$W = 17{,}6\theta + 1{,}26 \cdot 10^6 \frac{d\theta}{dt}. \tag{4}$$

При помощи термопар, соединяющих различные точки внешней стены комнаты с центральным воздушным каналом на уровне выхода из комнаты, мы смогли получить с регистрирующим потенциометром кривые $\theta = f(t)$ для различных значений постоянной мощности W, включаемой или резко выключаемой; полученные записи подтвердили значения, найденные для p и μ.

Зная константу времени $\tau = \mu/p$ и коэффициент теплообмена p, можно, применив уравнение (1), предвидеть, как должна изменяться разность температур θ в зависимости от времени, когда известна тепловая мощность W, выделяющаяся в помещении.

И наоборот, это уравнение позволяет рассчитать тепловую мощность, необходимую для того, чтобы поддерживать разность температур θ между внутренней и внешней частью помещения и тепловую мощность, которую нужно ввести, чтобы увеличить эту разность температур на $\Delta\theta$ в заданное время Δt.

Пример. Уравнение (4) в применении к нашей калориметрической лаборатории показывает, что для поддержания разности температур $\theta = 10°$ между внутренней и внешней сторонами помещения нужно расходовать мощность

$$W = 17{,}6 \cdot 10 = 176\ кал \cdot сек^{-1}\ (735\ вт).$$

Чтобы повысить температуру на 1° в час, надо израсходовать дополнительную мощность

$$W' = \frac{1{,}26 \cdot 10^6}{3600} = 333\ кал \cdot сек^{-1}\ (1392\ вт).$$

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ К ЧАСТИ 1

Первая часть посвящена описанию, теории и способам применения наших новейших микрокалориметров. Напомним их отличительные особенности:

1. *Это приборы дифференциальные и с компенсацией в самом рабочем калориметре.* Мы отказались от тех дифференциальных калориметров, в которых пытаются компенсировать нагревание, произведенное в одном из калориметров, нагреванием другого, для того чтобы привести к нулю э. д. с. термобатареи, связывающей оба элемента. Практически почти невозможно осуществить идентичность сдвоенных калориметров и гарантировать в них равенство тепловых потерь, когда источники тепла, содержащиеся в них, различной природы.

Наши приборы образованы также двумя сдвоенными элементами, но один из них служит только свидетелем; другой элемент рабочий, в котором изучаемое тепловое явление компенсируется эффектом Джоуля или Пельтье в зависимости от знака наблюдаемого в калориметре теплового эффекта. Таким образом, тепловой поток, исходящий от каждого калориметрического элемента, всегда равен нулю, даже если идентичность сдвоенных элементов не совершенна.

Калориметрический элемент-свидетель необходим, чтобы компенсировать изменения экспериментального нуля, происходящие вследствие несовершенств термостата.

2. *Приборы позволяют измерять тепловой поток, теряемый рабочей калориметрической камерой, в которой размешивание не является обязательным.* Каждый элемент цилиндрической формы имеет камеру, окруженную почти целиком (за исключением верхней части) большим числом одинаковых термопар, правильно, звездообразно, расположенных вокруг камеры. Если число термопар достаточно велико и расположение спаев и подводящих проволок равномерно и правильно, то э. д. с. термобатареи пропорциональна тепловому потоку, теряемому камерой (при стационарном тепловом режиме), каково бы ни было распределение температур внутри нее или на ее поверхности.

Совокупность термопар суммирует тепловые потоки, возникающие в калориметрической камере.

Это важное свойство позволяет исключить размешивание, которое в случае реакций длительных, идущих с малым тепловым эффектом, выделяет часто количество теплоты того же порядка, что и само изучаемое явление.

3. *Отдельные микрокалориметрические элементы могут быть соединены по желанию как и термобатареи (последовательно, навстречу друг другу и в комбинированной схеме).* Абсолютная необходимость в радиальном расположении термопар вокруг каждой камеры и их совершенной идентичности приводит к полному разделению обоих элементов и помещению их в отдельные полости, высверленные в одном и том же металлическом блоке, хорошо проводящем теплоту. Температура внутри полостей должна быть одинаковой в каждый момент, но поддерживать ее постоянной в ходе опыта не обязательно. Это условие сравнительно легко выполняется.

Расположение элементов по отдельности представляет, кроме того, то преимущество, что позволяет группировать эти элементы так, как это может быть сделано с термобатареями, а именно навстречу друг другу (дифференциальная схема), последовательно (аддитивная схема) или в две серии, расположенные навстречу друг другу (аддитивно-дифференциальная схема из четырех элементов).

4. *Приближенная компенсация.* В точных опытах не обязательно и даже нежелательно проводить полную компенсацию теплового явления. Действительно, автоматические приборы (регистрирующие потенциометры), осуществляя полную компенсацию, вводят дополнительные источники ошибок вследствие сложности обслуживающей системы, что делает эти приборы менее точными, чем простые прецизионные потенциометры. Мы компенсируем легко с очень большой точностью 90—95% выделившейся теплоты и регистрируем нескомпенсированную часть, которую оцениваем с точностью до 1%. В целом получается отличная точность.

5. *Опыты по термокинетике.* В опытах по термокинетике не обязательно проводить компенсацию. Тепловое явление регистрируется непосредственно с точностью приблизительно до 1%. Записанные кривые могут быть легко исправлены и превращены в истинные термокинетические кривые.

6. *Качества прибора.* После того как была создана упрощенная теория прибора и были разработаны способы его применения, мы изучили его чувствительность, надежность показаний и точность.

Главное условие надежности показаний прибора — это осуществление в каждый момент одного и того же температурного состояния обоих элементов, смонтированных в дифференциальную схему. Мы достигли больших успехов в этой части, употребляя металлическое устройство, которое трансформирует боковые термические возмущения в возмущения вертикальные, равномерно распределенные на оба сдвоенных элемента; в частности, эта трансформация производится при помощи термических линз.

Итак, в настоящее время мы располагаем микрокалориметрами, которые позволяют получать непрерывную запись выделения тепла во времени при практически неограниченной продолжительности опытов; надежность измерений позволяет достигать чувствительности 0,2 *мквт* при отклонении 1 *мм* на шкале, помещенной на расстоянии 1 *м* от зеркальца гальванометра. Описанные выше качества приборов позволяют применять их при изучении многочисленных явлений в самых различных областях физики, химии и биологии.

Ч А С Т Ь 2

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Э Д У А Р Д К А Л Ь В Е

ВВЕДЕНИЕ

В этой части книги рассмотрены отдельные примеры применения наших микрокалориметров в физико-химических исследованиях; это составляло содержание основных экспериментальных работ, выполненных нами.

Темы этих исследований весьма разнообразны, но и они отражают лишь малую часть того, что доступно для микрокалориметрии. Наша цель — показать плодотворность этих термохимических и термокинетических методов, а также возможности их широкого применения. Области применения микрокалориметрии иногда совершенно неожиданны, как, например, анализ кристаллических структур, определение внутренней энергии металлов, изучение поверхности катализаторов, определение удельной поверхности порошков, механизма растворения и т. д.

Мы полагаем, что большинство физико-химических исследований целесообразно начинать с изучения точной записи тепловой мощности реакций как функции времени. Такая кривая позволяет сразу выявить различные стадии сложного процесса и узнать, хотя бы приблизительно, кинетику каждой стадии. Затем исследуют влияние физических и химических факторов, изменяя их определенным образом. Такой метод исследования очень надежен для определения направления дальнейших опытов.

Например, термокинетическая запись гидратации активированной окиси алюминия, кальцинированных алюминатов и алюмосиликатов дает кривые с несколькими максимумами, что свидетельствует о наложении одновременно протекающих процессов. Исследование этих кривых позволило различить химические реакции и процессы самопроизвольной кристаллизации, а также показало, что в некоторых случаях необходимо отбирать пробы вещества в процессе превращения для проведения рентгенографического анализа, избегая таким образом длительных поисков правильного решения иными путями.

Микрокалориметр, следовательно, является прибором, имеющим первостепенную важность для научно-исследовательских лабораторий. Он также очень часто находит применение в лабораториях промышленного контроля.

Исследование, как правило, производилось при обычной температуре (между 10 и 40° С). Однако в настоящее время разработаны такие конструкции микрокалориметров, которые позволяют работать как при низких, так и при высоких температурах (вплоть до 1000° С).

ГЛАВА

I

ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ. ИЗМЕРЕНИЕ ИСТИННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

Определение истинной теплоемкости производится путем измерения количества тепла, возвращаемого веществом после нагрева до строго определенной однородной температуры. Это количество тепла сравнивают с теплом, которое выделяется точно такой же массой воды, нагретой до той же температуры. Оба опыта проводят в одной рабочей камере, тогда как вторая камера (камера-свидетель) служит лишь эталоном сравнения.

Измерение температуропроводности веществ, обладающих средней или плохой теплопроводностью, можно с хорошей точностью осуществить, используя цилиндрик вещества, нагретого вдоль оси внутри калориметра, и измеряя теплоту термической неоднородности.

I. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ (КАЛЬВЕ, БРУТИ, 1954)

Примененный нами метод измерения теплоемкости основан на следующем.

Основная идея. Поместим в рабочую камеру калориметра провод с высоким электросопротивлением (рис. 44).

Эта нагреваемая трубка содержит изучаемое вещество; верхний и нижний концы трубки закрыты пробками из материала с плохой теплопроводностью, например из соответствующей пластмассы.

Когда электронагревом создают постоянную тепловую мощность W в течение времени, достаточного для достижения теплового равновесия, то внутри нагреваемой трубки температура становится одинаковой, а вне ее она падает. Действительно, если пренебречь потоком тепла, который удаляется через основания нагреваемой трубки, то весь поток тепла распространяется наружу и, как следствие, градиент температуры внутри трубки равен нулю.

Если θ_e — постоянная температура внешней оболочки, то в состоянии теплового равновесия внутри нагреваемой трубки устанавливается однородная температура $\theta_e + \theta'$, причем она пропорциональна мощности

нагрева W и не зависит от содержимого нагреваемой трубки. В самом деле, подъем температуры на стенках нагреваемой трубки по сравнению с температурой внешней оболочки равен произведению постоянного термического сопротивления, разделяющего оболочки, на величину теплового потока W, пересекающего их.

Такое устройство обеспечивает возможность нагрева изучаемого вещества до определенной постоянной температуры, превышающей температуру внешней оболочки на величину θ', причем θ' строго определяется мощностью нагрева W в состоянии теплового равновесия и не зависит от природы исследуемого вещества.

Принцип используемого метода. Метод основан на применении двух предельно идентичных микрокалориметрических элементов, соединенных дифференциально и содержащих по одной камере, аналогичной той, которая представлена на рис. 44. Нагревательные сопротивления, находящиеся в камерах, очень близки по величине и расположены последовательно так, чтобы тепловые мощности, возникающие в каждой камере при прохождении постоянного тока, были по возможности одинаковы. Если тепловые мощности, создаваемые таким образом в двух калориметрических элементах, одинаковы и если сами калориметрические элементы идентичны, то не наблюдается никакого отклонения гальванометра, соединенного с детекторными термопарами. Этот идеальный случай практически никогда не осуществим; обычно регистрируют первую кривую *ace* на рис. 45, которая является результатом наложения кривых aC_1e и aC_2e.

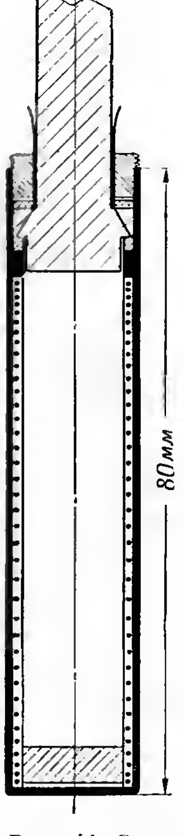


Рис. 44. Схема камеры микрокалориметра, предназначенной для измерения теплоемкости.

Уравнение Тиана, примененное последовательно к кривым aC_1e и aC_2e, записывается так:

$$\left.\begin{aligned} W_1 &= p_1\frac{\Delta_1}{g} + \mu_1\frac{d\Delta_1}{dt}, \\ W_2 &= p_2\frac{\Delta_2}{g} + \mu_2\frac{d\Delta_2}{dt}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

откуда

$$\int_{t_1}^{t_2}(W_1 - W_2)\,dt = \frac{p_1}{g}\int_{t_1}^{t_2}\Delta_1 dt - \frac{p_2}{g}\int_{t_1}^{t_2}\Delta_2 dt + \\ + \frac{\mu_1}{g}\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\Delta_1}{dt}\,dt - \frac{\mu_2}{g}\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\Delta_2}{dt}\,dt. \qquad (2)$$

1-я операция. Поместим в каждую из нагреваемых трубок, находящихся в камерах сдвоенных калориметрических элементов, одинаковую массу воды m. Начиная с момента, когда одновременно отключают тепловую мощность, выделяемую в камерах 1 и 2 ($W_1 = W_2 = 0$), записывают часть кривой *ce*, и уравнение (2) принимает вид

$$0 = \frac{p_1}{g}A_1 - \frac{p_2}{g}A_2 + \frac{\mu_1}{g}\Delta_1 - \frac{\mu_2}{g}\Delta_2, \qquad (3)$$

где A_1 и A_2 — площади, заключенные между записанными кривыми C_1e и C_2e и осью времени.

2-я операция. Заменим воду, находящуюся в камере 2, веществом с искомой теплоемкостью и с точно такой же массой. Записанная в этом случае кривая примет тогда форму кривой $ak'cke$, изображенной на рис. 45

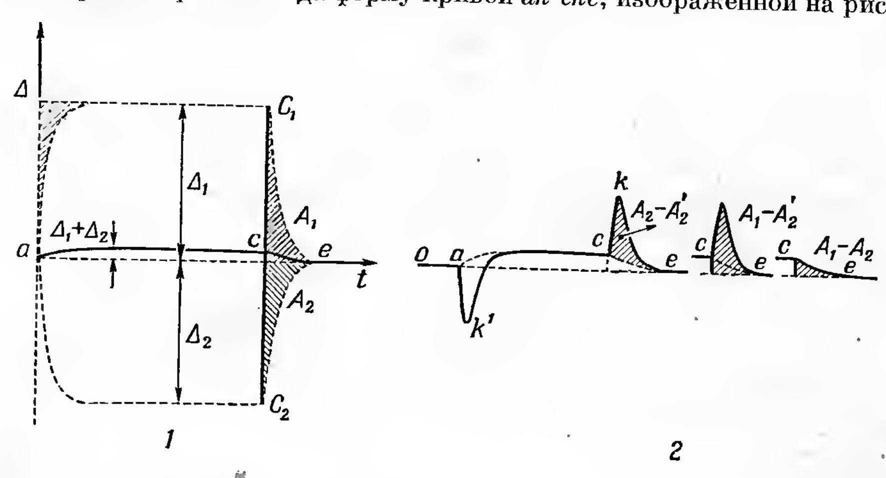


Рис. 45. Измерение истинной теплоемкости.

1 — в двух дифференциально соединенных калориметрических элементах одинаковых камер (содержащих одинаковую массу воды) создают одновременно очень близкие по величине тепловые мощности W_1 и W_2 и записывают кривую ace; 2 — две ячейки заполнены неодинаково: в одной из них часть воды заменена эквивалентной массой исследуемого вещества. Записываемая кривая имеет вид $ak'cke$.

(вторая кривая). Участок кривой cke описывается уравнением (4), которое получается из уравнения (3) при замене A_2 на A_2' и μ_2 на μ_2', т. е.

$$0=\frac{p_1}{g}A_1-\frac{p_2}{g}A_2'+\frac{\mu_1}{g}\Delta_1-\frac{\mu_2'}{g}\Delta_2. \qquad (4)$$

Вычитая почленно уравнение (4) из уравнения (3), находим

$$0=\frac{p_2}{g}(A_2'-A_2)+\frac{\Delta_2}{g}(\mu_2'-\mu_2),$$

откуда

$$(\mu_2-\mu_2')=(A_2'-A_2)\frac{p_2}{\Delta_2}. \qquad (5)$$

Заштрихованная площадь cke представляет $A_2'-A_2$, а $\mu_2-\mu_2'$ равна разности теплоемкостей одинаковых масс воды и исследуемого вещества, т. е. $m-mc=m(1-c)$. Уравнение (5) записывается тогда в виде

$$m(1-c)=(A_2'-A_2)\frac{p_2}{\Delta_2}. \qquad (6)$$

3-я операция. Коэффициент p_2/Δ_2 можно легко измерить, проводя первую операцию без изменения содержимого камеры 1 (камеры-свидетеля), а изменяя лишь количество воды, находящейся в нагреваемой трубке камеры 2 (рабочей камеры), т. е. взяв m' вместо m.

Разность $\mu_2-\mu_2'$ *соответствует* тогда разности $m-m'$, т. е. разности количеств воды, помещенной в нагреваемую трубку рабочей камеры в процессе выполнения первой и второй операций.

Площадь, ограниченная вновь записанной кривой cke, соответствует тогда новому значению $A_2''-A_2$, которое заменяет $A_2'-A_2$ в урав-

нении (5). Последнее принимает форму

$$m - m' = (A_2'' - A_2)\frac{p_2}{\Delta_2}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) получают значение $1 - c$:

$$\frac{m}{m - m'}(1 - c) = \frac{A_2' - A_2}{A_2'' - A_2}. \quad (8)$$

Примечание. В процессе проведения трех описанных выше операций калориметрическая камера-свидетель используется как неизменный контейнер; ее содержимое, как и температура нагрева, остается всегда постоянным. Таким образом, примененный дифференциальный метод имеет некоторую аналогию с двойным взвешиванием: в одном и том же калориметрическом элементе сравнивают с точки зрения теплоемкостей изучаемое вещество и воду, причем температура нагрева в этом рабочем элементе всегда остается одинаковой. Заметим, что эта температура нагрева может несколько отличаться от температуры нагрева (тоже постоянной) элемента-свидетеля.

Применение. Мы с успехом применяли этот метод к жидким и твердым веществам, в частности к сжиженному хлорвинилу. Полученные результаты имеют хорошую точность (порядка 1%) при количествах вещества около 5 *г*.

Применение данного метода при исследовании веществ с плохой теплопроводностью позволяет получить такую же точность.

II. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Некоторые определения. Согласно закону теплопроводности Фурье, поток тепла dq/dt пропорционален произведению площади A, пересекаемой нормальной составляющей этого потока тепла, на градиент температуры $d\theta/dx$:

$$\frac{dq}{dt} = kA\frac{d\theta}{dx}. \quad (9)$$

Коэффициент пропорциональности k является коэффициентом теплопроводности; он измеряется в системе единиц CGS как *кал*$\cdot$*сек*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}\cdot$*град*$^{-1}$.

Этот закон предполагает, что градиент температуры (а следовательно, и поток тепла) является строго определенным в каждой точке исследуемого вещества, т. е. предполагает установление стабильного температурного режима. В противном случае (при переменном режиме) закон проводимости принимает форму

$$\Delta\theta = \frac{1}{h}\frac{d\theta}{dt}, \quad (10)$$

где $\nabla\theta$ обозначает лапласиан функции θ. Для распространения тепла вдоль единственной оси x получают

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} = \frac{1}{h}\frac{d\theta}{dt}, \quad (11)$$

где

$$h = \frac{k}{\gamma}. \quad (12)$$

В этих уравнениях γ — теплоемкость единицы объема вещества ($\gamma = c\varrho$, где c — теплоемкость, а ϱ — плотность), h — коэффициент температуропроводности.

Методы измерения k и h. Существует много методов измерения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности. Эти методы основаны на измерениях или в постоянном температурном режиме для прямого определения k, или в переменном режиме для прямого измерения h.

Многообразие методов свидетельствует о том, что все они, как правило, несовершенны. Действительно, в отличие от электропроводности точно измерить теплопроводность трудно. Методы, требующие измерения температуры, малоудовлетворительны по причинам, указанным в гл. II ч. I: введение термометра, а тем более термопар изменяет температуру в точке измерения, а температура стенки, находящейся в контакте с термометром, заметно отличается от температуры вещества, расположенного вблизи этой стенки.

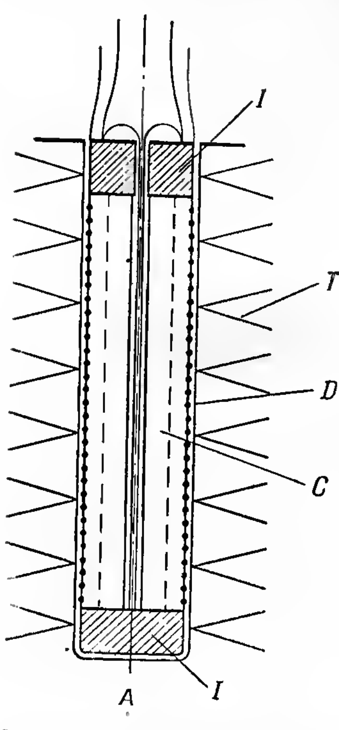


Рис. 46. Прибор для изучения температуропроводности.

Цилиндр исследуемого вещества C нагревается вдоль оси. A — нагревательная игла; D — патрон; T — термопары; I — термическая изоляция.

Поэтому приходится заменять измерение температур измерением тепловых потоков, что в наших калориметрах осуществимо, или сравнивать отрезки времени, в течение которых термический скачок (в идентичных условиях) производит одинаковое тепловое возмущение в двух различных веществах. Мы опишем лишь тот метод, который дал лучшие результаты. Он основан на следующем принципе.

Измерение теплоты термической неоднородности в цилиндре, нагреваемом вдоль оси. Рабочую ячейку калориметра заменяют цилиндром исследуемого вещества C с радиусом R (рис. 46). Вдоль оси цилиндра C просверливают отверстие малого радиуса ($r_1 = 0{,}5$ *мм*), в которое вставляют нагревательную иглу (иглу шприца для впрыскивания, полость которой содержит нагревательное сопротивление). Нижнее и верхнее основания цилиндра покрыты термической изоляцией. Таким образом можно создать тепловую мощность W вдоль оси исследуемого цилиндра C. Когда установится постоянный режим, поток тепла, пересекающий цилиндр произвольного радиуса r (в пределах от R до r_1) и коаксиальный цилиндр C, будет иметь постоянное значение W в предположении, что тепловые потоки через основания ничтожно малые.

Обозначим символами θ_r и θ_R температуры цилиндров с радиусами r и R, а буквой z — высоту цилиндра.

Согласно классическому соотношению,

$$W = \frac{2\pi k z}{\lg \frac{R}{r}} (\theta_r - \theta_R). \tag{13}$$

Теплота термической неоднородности, аккумулированная между двумя цилиндрами с радиусами r и $r+dr$ (температуры которых соответственно θ_r и θ_{r+dr}), слагается из двух частей.

1. Одна из них является результатом повышенной температуры части образца, заключенного между двумя цилиндрами с радиусами r и $r+dr$, по сравнению с температурой θ_R стенки цилиндра C; она равна

$$dq_1 = 2\pi r\,dr\,z\gamma\,(\theta_r - \theta_R), \tag{14}$$

откуда, принимая во внимание уравнение (13), имеем

$$dq_1 = 2\pi r\,dr\,z\gamma \frac{W}{2\pi kz} \lg \frac{R}{r} = \frac{W}{h} r \lg \frac{R}{r} dr. \tag{15}$$

2. Другая часть является результатом повышенной температуры стенки цилиндра C по сравнению с температурой стенки внутренней оболочки (где находятся внутренние спаи термопар), и она равна

$$dq_2 = 2\pi r\,dr\,z\gamma\,(\theta_R - \theta_i). \tag{16}$$

Между тем термическое сопротивление Q пространства, заключенного между стенкой цилиндра C и стенкой внутренней оболочки, является постоянным и не зависящим от природы цилиндра C. Отсюда следует, что разность $\theta_R - \theta_i$ пропорциональна потоку тепла W, а именно

$$\theta_R - \theta_i = \varrho W; \tag{17}$$

и уравнение (16) принимает следующую форму:

$$dq_2 = 2\pi r\,dr\,z\gamma\varrho W. \tag{18}$$

Для выражения теплоты термической неоднородности части образца, заключенной между двумя цилиндрами с радиусами r и $r+dr$, получают уравнение

$$dq = dq_1 + dq_2 = W\left(\frac{r}{h} \lg \frac{R}{r}\,dr + 2\pi r\,dr\,z\gamma\varrho\right).$$

Теплота термической неоднородности всего цилиндра C равна

$$Q' = \int_{r_1}^{R} dq = \frac{W}{h} \int_{r_1}^{R} r \lg \frac{R}{r}\,dr + 2\pi z\gamma\varrho W \int_{r_1}^{R} r\,dr, \tag{19}$$

$$Q' = \frac{W}{h}\left(\frac{R^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \lg \frac{r_1}{R}\right) + W\pi z\gamma\varrho\,(R^2 - r_1^2) =$$

$$= \frac{W(R^2 - r_1^2)}{4h} + \frac{W}{2h} r_1^2 \lg \frac{r_1}{R} + C\varrho W, \tag{20}$$

где буквой C обозначена теплоемкость цилиндра исследуемого вещества.

Чтобы получить полную теплоту термической неоднородности, необходимо к предыдущему значению теплоты термической неоднородности Q' прибавить теплоту термической неоднородности Q'', соответствующую пространству, заключенному между внешней стенкой цилиндра C и стенкой внутренней оболочки (на уровне внутренних спаев). Она пропорциональна потоку тепла W и равна

$$Q'' = \lambda W. \tag{21}$$

Полная теплота термической неоднородиости Q измеряется, как было показано ранее (ч. I, гл. VI и VII, рис. 28), площадью, ограниченной калориметрической кривой, получаемой при одновременном отключении

эффектов Джоуля и Пельтье (эти эффекты компенсируются полностью при термическом равновесии); полная теплота равна

$$Q = Q' + Q'' = \frac{W}{4h}(R^2 - r_1^2) + \frac{W}{2h} r_1^2 \lg \frac{r_1}{R} + C\varrho W + \lambda W. \quad (22)$$

Измеренный коэффициент термической неоднородности равен

$$D = \frac{Q}{W} = \frac{R^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2h} \lg \frac{r_1}{R} + C\varrho + \lambda, \quad (23)$$

где ϱ и λ — константы калориметра, которые можно определить экспериментально с двумя веществами, температуропроводность и теплоемкость которых известны.

Однако предпочитают производить абсолютные измерения, дополняя вышеописанное следующим вторым измерением.

Внутри калориметра нагревают цилиндр исследуемого вещества с помощью очень тонкого нагревательного сопротивления, навитого на наружную поверхность C так, чтобы производилась тепловая мощность W, равная мощности, которая возникает вдоль оси цилиндра в процессе первого измерения. В этих условиях температура цилиндра при установившемся постоянном режиме становится однородной по всему образцу и равной θ; поток, пересекающий цилиндр, равен нулю, и уравнение (22) принимает вид

$$Q' = C\varrho W + \lambda W,$$

откуда

$$D' = C\varrho + \lambda. \quad (24)$$

Вычитая почленно уравнение (24) из уравнения (23), находят

$$D - D' = \frac{R^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2h} \lg \frac{r_1}{R}. \quad (25)$$

Измерения коэффициентов термической неоднородности D и D', соответствующих нагреву вдоль оси цилиндра C и по его внешней поверхности, позволяют легко рассчитать температуропроводность h.

Примечание. Мы исходили из того, что $r_1 = 0{,}5$ *мм* и $R = 8{,}75$ *мм*. При этих условиях $r_1^2/R^2 = 1/300$ и поэтому можно пренебречь r_1^2 по сравнению с R^2, а также членом $(r_1^2/2h)\lg(r_1/R)$, который стремится к нулю с убыванием r_1. Уравнние (25) сводится тогда к уравнению

$$D - D' = \frac{R^2}{4h}. \quad (26)$$

ГЛАВА

II

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ, РАЗВЕДЕНИЯ, СМЕШЕНИЯ И ЖЕЛАТИНИРОВАНИЯ

Измерение теплот растворения, разведения, смешения и желатинирования можно легко осуществить с высокой точностью даже тогда, когда исследуемое явление протекает очень медленно.

Устройство используемых приборов зависит от скорости явления, а также от летучести исследуемых веществ. В этой главе рассматривается несколько примеров и дается описание приборов, применявшихся в различных частных случаях.

Первые измерения на микрокалориметре Тиана с компенсацией эффектами Джоуля и Пельтье были осуществлены Беранже-Кальве (1925, 1927). Первоначальная цель этих измерений заключалась в проверке надежности и возможностей калориметра. Они относились к теплоте растворения, уже известной с высокой точностью (например, теплота растворения KNO_3 в воде), и к теплотам разведения растворов в широком интервале разведений (порядка 1 *моль* соли на 100—500 *молей* воды). Опишем эти первые работы, касающиеся измерений теплоты растворения KNO_3 в зависимости от концентрации.

Метод работы сводится к следующему (см. также рис. 47).

Внутрь камеры, содержащей растворитель, вводят:

1) сопротивление из манганиновой проволоки, погруженное в керосин, находящийся в нижней части стеклянной трубки D малого диаметра;

2) стеклянную трубку длиной приблизительно 15 *см* с оттянутым очень хрупким кончиком. В эту трубку помещают вещество, которое подлежит растворению, и разбивают кончик в тот момент, кога желают произвести растворение. Трубка C соединена каучуком с другой длинной стеклянной трубкой, конец которой выступает на несколько сантиметров над верхним краем камеры и снабжен очень короткой каучуковой трубкой (10 *см*), закрытой с другого конца. Такое устройство служит для перемешивания жидкости: через некоторое время после разбивания оттянутого кончика сжимают каучуковую трубку для вытеснения воздуха, находя-

щегося в трубке *C*. Таким образом, растворению благоприятствует перемешивание без опасности испарения жидкости, поскольку вытесняемый воздух насыщен влагой.

Используемый нитрат калия содержал менее 0,08% посторонних примесей. Навески исходной соли были от 100 до 300 *мг*.

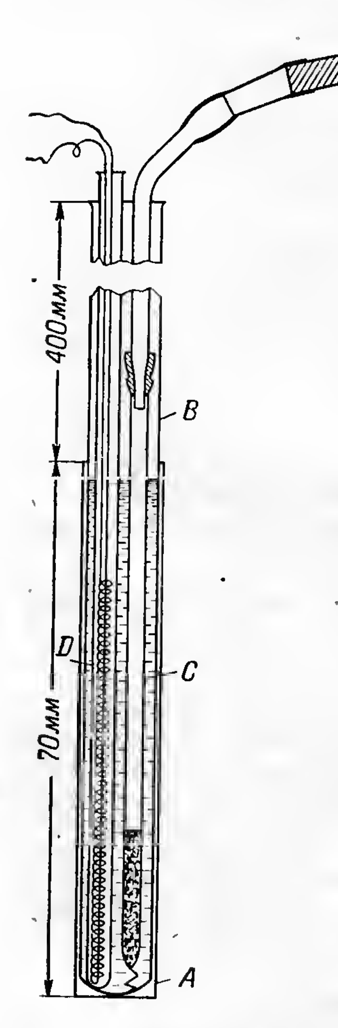


Рис. 47. Прибор для измерения теплоты растворения с компенсацией за счет эффекта Джоуля.

A — медный патрон, на поверхности которого укреплены спаи термопар; *B* — стеклянная трубка, нижняя часть которой, находящаяся в патроне, омеднена после серебрения; *C* — стеклянная трубка с оттянутым кончиком, содержащая растворяемую соль; *D* — стеклянная трубка, содержащая электронагреватель, погруженный в керосин. Трубки *B*, *C* и *D* имеют очень тонкие стенки.

Количество используемого растворителя чаще всего составляло от 5 до 10 *мл*; растворитель отмерялся калиброванной пипеткой. Однако для достаточно концентрированных растворов применение даже 5 *мл* воды приводит к выделению слишком большого количества теплоты, и из-за высокой чувствительности прибора его нельзя компенсировать, не вызывая больших отклонений гальванометра. В этих случаях берут всего лишь 2 *мл*, а чаще 1,7 *мл* воды. Но здесь возникает небольшое затруднение: электронагревательное сопротивление оказывается не полностью погруженным в исследуемую жидкость, что затрудняет равномерное распределение температуры. Во избежание этого к воде прибавляют такое количество ксилола, чтобы уровень жидкости достиг верхней границы омедненной части камеры.

В этих условиях измерялась теплота растворения нитрата калия при комнатной температуре; бралось от 5,88 до 110,5 *г* воды на 1 *г* KNO_3, что отвечает концентрации растворов от 1,68 до 0,089 н. соответственно.

Измерения проводились следующим образом.

Поместив камеру с исследуемым веществом в патрон калориметра, ожидают, когда установится термическое равновесие (приблизительно 3 часа).

В течение последующих 15 *мин* наблюдают за ходом зайчика и определяют его начальное положение равновесия. Поскольку предварительный опыт позволяет установить приближенно оптимальные значения силы нагревающего тока и продолжительность его подачи, то через нагреватель пропускают именно такой компенсирующий ток, а через несколько секунд после этого разбивают кончик трубки.

Продолжительность прохождения тока определяется хронометром, пусковое устройство которого механически связано с прерывателем электрической цепи для синхронности включения и выключения хронометра.

Тогда остается лишь следить за движением зайчика, а также время от времени перемешивать жидкость, чтобы в любой момент опыта отклонение гальванометра не становилось слишком большим.

I. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ

При определении интегральной теплоты растворения необходима фотографическая запись, поскольку частое перемешивание жидкости тре-

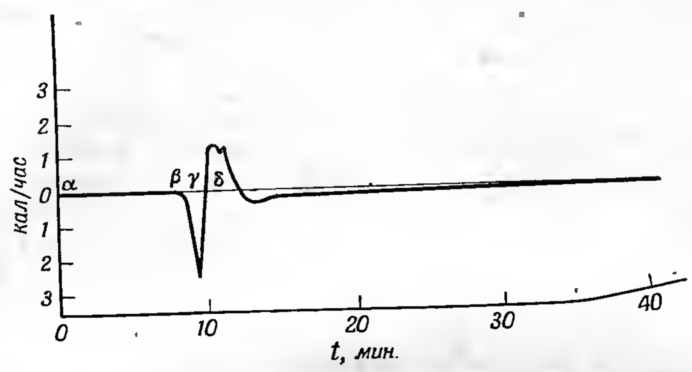


Рис. 48. Измерение интегральной теплоты растворения KNO_3.

Растворение в 0,8049 г воды нитрата калия, взятого в избытке. Кривая непосредственно воспроизводит фотозапись. Линия αβγδ является линией «экспериментального нуля». Ординаты, отсчитываемые от этой линии, соответствуют отклонениям подвижной части гальванометра и в измененном масштабе — тепловыделению; αβ — предварительный период определения экспериментального нуля; β — момент подачи тока 48,50 *ма* в нагревательное сопротивление (чтобы гальванометр отметил нагрев, необходимо около 30 *сек*); γ — момент разбивания кончика стеклянной ампулы (начало растворения); δ — момент выключения тока в нагревательном сопротивлении.

бует постоянного присутствия экспериментатора возле калориметра. Полная продолжительность опыта составляет около 40 *мин*.

Разведение *D* в граммах воды на 1 г KNO_3	*Q* (при 14,70°), *ккал/моль* KNO_3
3,98 (насыщение)	−7,13 [а]
5,88	−7,43
7,69	−7,74
10,8	−7,94
10,98	−7,96
13,2	−8,09
20,1	−8,31
40,7	−8,52
71,8	−8,60
79,8	−8,64
110,5	−8,66
155,0	−8,67 [б]

[а] Теплота растворения при насыщении (называемая интегральной теплотой растворения) определена здесь прямыми измерениями, которые очень продолжительны, так как скорость растворения убывает по мере приближения к насыщению. В обычных калориметрах невозможно осуществить подобные прямые измерения.

[б] Очень чувствительный микрокалориметр позволил измерить чрезвычайно малые теплоты разведения и даже такие, которые соответствуют бесконечным разведениям. Величина −8,67±0,05 *ккал/моль* отвечает первой теплоте растворения KNO_3 в воде при 14,70°.

В данном случае метод работы несколько изменен: в камеру вводят некоторый объем ксилола, избыток нитрата калия, а в стеклянную трубку с оттянутым кончиком — небольшую, точно определенную массу воды. Ход эксперимента аналогичен ранее описанному, но следует позаботиться о частом перемешивании жидкости для завершения растворения (рис. 48).

Теплота разбавления. Для определения теплот разведения Беранже-Кальве использовала вышеописанный метод. Камера содержала 10 *мл* воды, а стеклянная трубка с оттянутым кончиком — определенную массу раствора нитрата калия, подлежащего разведению. Так как теплота разведения — величина отрицательная, то компенсация производилась выделением джоулева тепла в электронагревателе, находящемся в камере.

Результаты. На стр. 149 в виде таблицы даны значения теплоты растворения Q в *ккал/г-моль* растворенного нитрата калия как функции разведения D (последнее выражено в граммах воды на 1 *г* KNO_3).

II. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИБОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ, РАЗВЕДЕНИЯ, СМЕШЕНИЯ И Т. П. ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИХ ПРИБОРОВ

После первых опытов Беранже-Кальве мы осуществили большое число измерений теплот растворения, разведения, смешения и желатинирования макромолекулярных веществ.

1. *Измерение теплот растворения и смешения малолетучих веществ*

В зависимости от скорости растворения, а также летучести исследуемых веществ применяется различная аппаратура.

Прибор, примененный Беранже-Кальве, очень удобен для измерения теплот растворения хорошо растворимых в воде солей (таких, как KNO_3); он применим также для определения теплот смешения нелетучих жидкостей. В этом случае (рис. 49) одну из жидкостей помещают в камеру, а другую — в трубку T, оттянутую в нижней части и снабженную в верхней части маленькой резиновой грушей. Погружением трубки T разбивают оттянутый кончик и выдавливают жидкость, несколько раз сжимая резиновую грушу.

Этот прибор следует видоизменить, когда исследуют вещества, для которых скорость растворения и коэффициент диффузии в растворителе очень малы. Например, если необходимо растворить динитроцеллюлозу в ацетоне, следует избегать размещения первого вещества на дне камеры, содержащей ацетон. В таком случае образуется гель, который очень медленно диффундирует в ацетон, и возникает необходимость перемешивания, чтобы облегчить растворение. Лучше поместить динитроцеллюлозу сверху ацетона, используя для проведения опыта прибор, аналогичный изображенному на рис. 50.

Пучок хорошо высушенных волокон пироксилина весом приблизительно 10 *мг* подвешивают на стальной проволоке, проходящей через пробку камеры и выходящей из калориметра. Благодаря жесткости этой проволоки навеска пироксилина надежно удерживается на дне маленькой труб-

ки, заполненной ртутью и в свою очередь погруженной в ацетон, находящийся в камере. Когда в калориметре установится термическое равновесие, вытягивают проволоку F кверху, благодаря чему пучок волокон пироксилина попадает в ацетон.

Положительный тепловой эффект растворения компенсируют эффектом Пельтье и одновременно записывают нескомпенсированную часть тепла.

Точность этих измерений, как правило, очень высока и позволяет сравнивать теплоты растворения в ацетоне и других растворителях волокон и пленок нитроклетчатки с различным процентным содержанием азота (Кальве, 1941,а; 1942,а). Позднее мы смогли сравнить начальные теплоты растворения нитроклетчатки с одинаковым содержанием азота, но с различной степенью полимеризации. Установлено, что начальная теплота растворения уменьшается по мере увеличения степени полимеризации. Этот метод позволяет быстро оценить степень полимеризации нитроклетчатки, для которой известно процентное содержание азота.

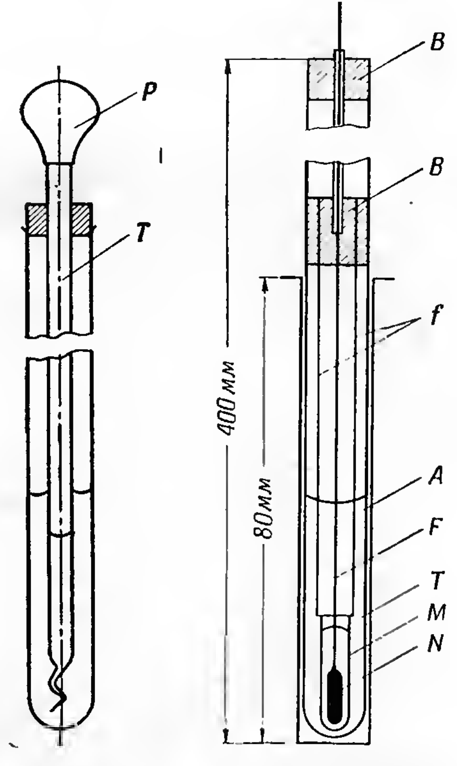


Рис. 49. Прибор для измерения теплот смешения нелетучих жидкостей.

Рис. 50. Измерение теплот растворения пироксилина (динитроцеллюлозы) в ацетоне.

B — корковая пробка; f — проволока для подвеса маленькой трубки T, содержащей пучок волокон динитроцеллюлозы N и ртуть M; A — растворитель (ацетон); F — жесткая стальная проволока.

2. *Случай смесей нелетучих веществ. Поправки на изменение давления пара после смешения*

Вышеописанный прибор пригоден лишь в том случае, если изменение давления пара растворителя при растворении сопровождается лишь незначительным тепловым эффектом по сравнению с измеряемым. В противном случае необходимо измерить этот эффект, или рассчитать соответствующую поправку, или же, что еще лучше, применить прибор, в котором исследуемые жидкости не сообщаются с атмосферой газа.

Предположим, что требуется растворить в воде вещество, которое после смешения уменьшает давление паров воды наполовину, причем свободное пространство над жидкостью равно 5 *см*^{3}, а температура 25°.

Максимальная упругость паров воды при 25° равна 23,7 *мм рт. ст.*; 5 *см*^{3} воздуха, насыщенного водяным паром при 25°, содержат 0,115 *мг* воды; если $^{0,115}/_2 = 0,0575$ *мг* воды конденсируется после смешения, то соответствующий тепловой эффект равен

$$0{,}0575 \cdot 10^{-3} \cdot 600 = 0{,}0345 \text{ кал.}$$

Мы вводим в микрокалориметр такие количества вещества, которые создают тепловой эффект порядка 1 *кал*. Предыдущая поправка на конденсацию в наших измерениях составляет приблизительно 3,5%, что является значительной величиной. Если общий тепловой эффект в 30 раз меньше (что наблюдается довольно часто), то поправка будет величиной того же порядка, что и измеряемый эффект.

Этот пример показывает, насколько важно учитывать при микроизмерениях некоторые эффекты, которые в макроскопическом масштабе считаются второстепенными. Мы считаем, что исследования подобного рода представляют значительный интерес.

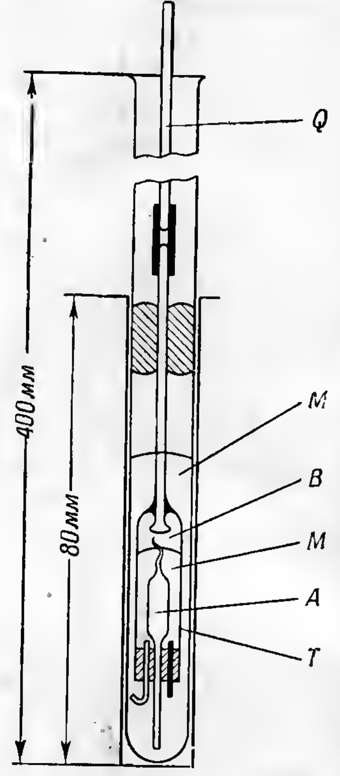


Рис. 51. Измерение теплот смешения летучих веществ (например, спирт — эфир). Для начала опыта опускают вниз стержень Q. M — ртуть; A — ампула с эфиром; B — спирт.

Устранение «вредного» пространства. Мы называем «вредным» пространство, в котором испарение или конденсация пара ведут к изменению давления пара жидкости, находящейся в контакте с этим пространством. Опыт показывает, что часто тепловой эффект смешения является почти мгновенным, тогда как испарение или конденсация во «вредном» пространстве происходят очень медленно и равновесие достигается лишь в течение времени, часто превышающего один день. Измерение полного теплового эффекта становится тогда неточным. Это побудило нас полностью устранить «вредное» пространство: был разработан метод работы, который мы применили при изучении смесей спирт — эфир (рис. 51).

Смешиваемые жидкости помещаются в тонкую стеклянную трубку T, которой можно управлять извне калориметра с помощью стеклянного стержня Q. Нижняя часть этой трубки закрывается корковой пробкой с отверстиями, предназначенными для двух игл шприцев для впрыскивания и кончика ампулы A, содержащей одну из составных частей смеси (например, эфир). Ампула A в верхней части имеет очень тонкий запаянный отросток, легко разбиваемый при опускании трубки T, а в нижней части — тонкостенный открытый капилляр, который может скользить с легким трением внутри пробки.

Трубку T сначала заполняют ртутью, затем закрывают; после этого с помощью одного из шприцев (откалиброванного) вводят вторую составную часть смеси в необходимом количестве и погружают все в камеру калориметра, содержащую ртуть.

Когда установится термическое равновесие, трубку T проталкивают вниз. При этом нижний капилляр ампулы A упрется в дно камеры, а верхний отросток раздавится стержнем Q. Эфир, вытесненный ртутью, смешивается со спиртом.

Количество эфира определяется взвешиванием ампулы A до и после заполнения. Что касается количества спирта, то оно определяется следующим образом: после калориметрического опыта взвешивают капсулу

с трубкой T, переливают содержимое трубки в ампулу и дают испариться смеси спирт — эфир. Разность весов соответствует весу жидкой смеси; из этих данных получают вес введенного спирта.

Мы сконструировали много аналогичных приборов, предназначенных для различных частных случаев растворения. При этом мы стремились устранить или уменьшить в работе прибора удары и трение, неизбежно вызывающие тепловые эффекты. Впрочем, даже при соблюдении всех мер предосторожности эти нежелательные явления в приборе сказываются на написанных кривых заметным экзотермическим эффектом, который надо оценивать в каждом отдельном случае, особенно когда исследуемое тепловое явление кратковременно (растворение). При продолжительных тепловых эффектах случайные нагревы на записанных кривых нетрудно обнаружить и устранить планиметрированием.

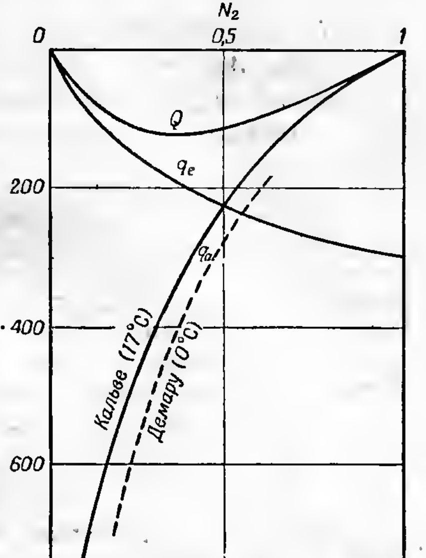


Рис. 52. Теплоты смешения спирта с эфиром.

Кривые выражают зависимость молярной теплоты растворения спирта q_a и эфира q_e и теплоту Q, выделяемую 1 *г-моль* смеси, от молярной доли спирта N_2 в смеси.

Исследование теплот смешения спирта с эфиром. Мы предприняли это исследование с целью объяснить следующее явление: нитроклетчатки, для которых содержание азота находится в некоторых пределах, нерастворимы в спирте и эфире, но растворимы в определенной смеси этих двух жидкостей. Впрочем, имеется много аналогичных примеров, когда жидкости, не являющиеся растворителями определенного вещества, становятся таковыми при смешении.

Применение описанного выше метода позволило нам произвести точные измерения теплот смешения этилового спирта и эфира (Кальве, 1946,а). Полученные результаты представлены графически на рис. 52.

Мы обозначили через N_1 молярную долю эфира в смеси, а через N_2 молярную долю спирта ($N_1 + N_2 = 1$). График на рис. 52 отражает следующие данные:

1. Количество тепла q_a, выделенное 1 *молем* спирта при образовании раствора с молярной долей спирта N_2.
2. Количество тепла q_e, приходящееся на 1 *моль* эфира при образовании раствора с молярной долей эфира N_1.
3. Количество тепла Q, выделенное 1 *молем* смеси.

Работа выполнялась при 17°.

На рис. 52 пунктиром обозначена кривая, которая ранее была получена Демару (1928). Примечательно, что образование смеси спирта с эфиром всегда приводит к охлаждению.

Максимальное охлаждение получается у смесей с молярной долей спирта $N_2=0{,}3$, что согласуется с результатами Демару.

Объяснение. Мы искали причину поглощения тепла при образовании смесей спирта с эфиром в том, что в процессе взаимного растворения составных частей смеси происходит диссоциация ассоциированных моле-

кул спирта. Оба вещества (спирт и эфир) имеют слабое сродство друг к другу, а молекулы спирта принято считать ассоциированными (аномально большая теплота испарения). Отсюда следует, что после диссоциации этих молекулярных агрегатов вследствие разбавления в почти инертном растворителе спирт стремится закрепиться с большей энергией на других веществах, таких, как нитроцеллюлозы.

3. Применение микрокалориметрии к анализу смеси двух модификаций — кристаллической и аморфной — одного и того же чистого вещества путем измерения теплот растворения в одинаковом растворителе

Рассмотрим модификации A и B одного и того же чистого вещества, причем одна из модификаций может быть аморфной. Растворы A и B в одинаковом растворителе идентичны при равных температуре, давлении и концентрации. Простое измерение теплоты, выделяющейся при растворении 1 *г-моля* смеси $A+B$, позволяет рассчитать состав этой смеси, если известны молярные теплоты растворения λ_A и λ_B двух модификаций.

Действительно, если обозначить через x молярную долю B в смеси, а через $1-x$ молярную долю A, то имеет место следующее уравнение:

$$(1-x)\,\lambda_A + x\lambda_B = Q,$$

$$x = \frac{Q-\lambda_A}{\lambda_B-\lambda_A}.$$

Измерение x тем точнее, чем больше отличаются друг от друга λ_A и λ_B, и особенно облегчается в случае смесей аморфной A и кристаллической B модификаций, для которых λ_A и λ_B резко различны и часто имеют противоположный знак. В последнем случае скорости растворения также очень отличны, и часто можно различить на кривой калориметрической записи участки, соответствующие растворению A и растворению B.

Пример 1. Определение аморфной модификации в гелях окиси алюминия. В гл. V, описывающей применение микрокалориметра к изучению свойств окиси алюминия, рассмотрим результаты исследования процессов приготовления аморфных гелей, являющихся затравкой при осаждении Al_2O_3 по методу Байера. Определение процентного содержания кристаллической модификации в этих гелях может быть точно проведено методом микрокалориметрического анализа параллельно с микрофотометрией рентгенограмм.

Действительно, аморфная окись алюминия почти мгновенно растворяется в растворах щелочи с резким выделением тепла, которое можно измерить «баллистическим» методом, тогда как кристаллическая часть образца растворяется лишь медленно и с поглощением тепла. Кривая, записываемая для геля, загрязненного кристаллической фазой, имеет форму, показанную на рис. 67 (см. гл. V). В случае растворения совершенно аморфного геля наблюдают только резкое выделение тепла, как показано на рис. 66.

Следовательно, на основании *простого рассмотрения микрокалориметрической записи можно сделать качественные выводы о чистоте геля:* он является аморфным, если запись процесса растворения в щелочи не имеет отрицательного участка (охлаждение). Точное количественное измерение можно произвести, действуя, как было показано выше (см. рис. 33 гл. VIII ч. 1) при раздельном определении двух тепловых процессов,

соответствующих растворению аморфной и кристаллической фаз. Знание одной из молярных теплот растворения, например λ_A, позволяет определить одновременно процентное содержание кристаллической модификации и молярную теплоту растворения λ_B. Это дает возможность выяснить природу кристаллической фазы *B*.

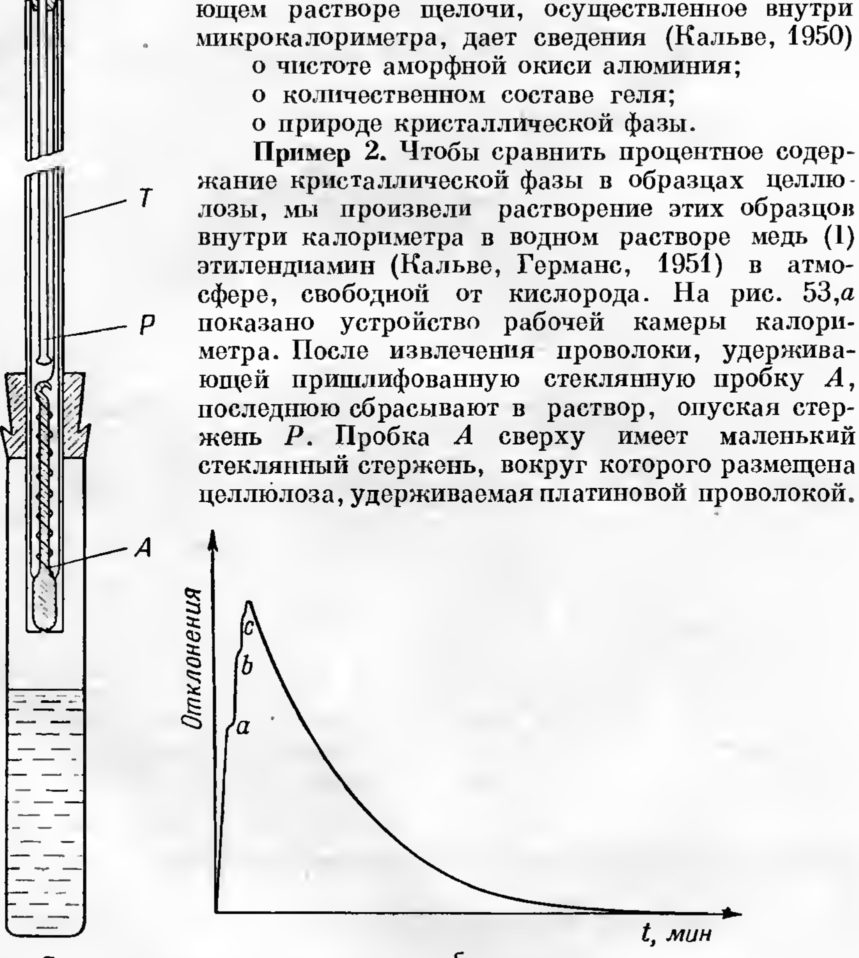
Итак, простое растворение гелей в соответствующем растворе щелочи, осуществленное внутри микрокалориметра, дает сведения (Кальве, 1950)

о чистоте аморфной окиси алюминия;

о количественном составе геля;

о природе кристаллической фазы.

Пример 2. Чтобы сравнить процентное содержание кристаллической фазы в образцах целлюлозы, мы произвели растворение этих образцов внутри калориметра в водном растворе медь (I) этилендиамин (Кальве, Германс, 1951) в атмосфере, свободной от кислорода. На рис. 53,*а* показано устройство рабочей камеры калориметра. После извлечения проволоки, удерживающей пришлифованную стеклянную пробку *A*, последнюю сбрасывают в раствор, опуская стержень *P*. Пробка *A* сверху имеет маленький стеклянный стержень, вокруг которого размещена целлюлоза, удерживаемая платиновой проволокой.



Р и с. 53. Измерение теплоты растворения целлюлозы в растворе медь (I) этилендиамин.

а — прибор для проведения опыта; *б* — полученная кривая.

Запись тепловыделения в процессе растворения представлена на рис. 53, *б*. Площадки *a*, *b*, *c* отмечают моменты перемешивания.

Предварительное знание процентного содержания кристаллической фазы в образцах целлюлозы (определенного микрофотометрическим исследованием рентгенограмм) позволяет найти величину теплоты кристаллизации целлюлозы. И наоборот, знание этой последней величины позволяет определить процентное содержание кристаллической фазы путем измерения теплоты растворения.

ГЛАВА

III

ОБЩИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Эта важная глава начинается с напоминания основных понятий химической термодинамики, особенно определений и терминологии.

Затем показано значение прямых термохимических измерений, в частности в органической химии при составлении таблиц, предназначенных для расчета изменений свободной энергии.

Таблицы теплот образования чистых веществ должны быть составлены по результатам очень точных фундаментальных измерений в калориметрической бомбе и прямых термохимических измерений, проведенных в калориметрах, предназначенных для изучения медленных процессов.

Далее рассмотрены поправки на разбавление в реакционной среде реагирующих и образующихся веществ; иногда эти поправки очень важны. Рассматривается общий метод, который позволяет учитывать поправки на теплоты разбавления даже для неполных реакций. В последнем случае очень полезно знание кинетики реакции.

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Напомним лишь основные понятия и терминологию химической термодинамики.

а) Энергия U тела или системы и ее изменения.

Для покоящегося тела связь между энергией U и массой m выражается соотношением Эйнштейна

$$U = mc^2, \tag{1}$$

где c — скорость света. Константа пропорциональности $Y = c^2$ равна $2,14\,784 \cdot 10^{13}$ *кал/г*.

Термохимия занимается лишь изменениями энергии U тела или системы тел в процессе превращения вещества, т. е. изменениями молекулярных или атомных частиц, участвующих в химических реакциях. Эти изменения энергии слишком малы, чтобы можно было оценить их по соответствующим изменениям масс. Однако соотношение (1) представляет

интерес, поскольку дает точное значение энергии тела или системы тел в состоянии покоя.

Примечание. Если система отдает энергию в окружающую среду, то соответствующее изменение энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ отрицательно; таков, в частности, случай экзотермических реакций. Напротив, ΔU положительно, если энергия поступает в систему извне.

б) **Энтальпия *H*.** Для химических превращений, протекающих при постоянном давлении P, следует рассматривать функцию

$$H = U + Pv, \tag{2}$$

называемую энтальпией (теплосодержанием).

В результате реакции при постоянном давлении выделяется некоторое количество теплоты, называемое теплотой реакции Q, и производится внешняя работа, выражаемая величиной $P\Delta v = \Delta(Pv)$.

Общее изменение энергии системы равно

$$U_2 - U_1 = \Delta U = -Q - \Delta(Pv),$$

откуда

$$-Q = \Delta(U + Pv) = \Delta H. \tag{3}$$

Мы будем выражать изменение энтальпии при химических превращениях в *кал/г*.

Как и энергия U, энтальпия является потенциальной функцией, которая зависит только от начального и конечного состояний системы, но не от пути перехода.

в) **Энтропия *S*.** Согласно второму принципу термодинамики, любое самопроизвольное изменение в системе (без участия энергии извне) происходит в строго определенном направлении. Например, тепло переходит от горячих тел к холодным; расширение газов происходит из области высоких давлений в область низких; диффузия направлена от высоких концентраций к низким. Химическая реакция стремится к определенному состоянию равновесия.

Изменение в сторону равновесного состояния может происходить с обменом энергией с внешней средой или без него. В самом деле, существуют реакции экзотермические, эндотермические и почти атермические. Расширение идеального газа в пустоту атермично, однако способность этого газа производить работу уменьшается после расширения.

В течение всякого самопроизвольного процесса происходит перенос энергии q в системе таким образом, что ее способность к превращению стремится уменьшиться. В частном случае, когда превращение обратимо. эта связанная энергия вполне определяется начальным и конечным состояниями системы: она пропорциональна абсолютной температуре превращения. Если это превращение разложить на элементарные процессы, то можно записать

$$dq_{\text{обр}} = T\,dS, \quad \int_1^2 \frac{dq_{\text{обр}}}{T} = S_2 - S_1, \tag{4}$$

где S — потенциальная функция, называемая энтропией, изменение которой зависит только от пределов 1 и 2.

г) **Термодинамический потенциал Гиббса *G*, называемый также функцией Гиббса, свободной энергией при постоянном давлении, свободной энтальпией или, сокращенно, свободной энергией.** Еще не достигнуто согласие ни о названии для этой важной функции, ни о символе G, которым

ее обычно обозначают (Льюис обозначает ее символом F). Мы будем называть ее свободной энергией G. Рассмотрим группу веществ, способных реагировать между собой при постоянных температуре и давлении. Подобная система стремится перейти в конечное состояние равновесия, и превращение большей частью сопровождается тепловым эффектом. Бертло полагал, что конечное состояние системы тем более устойчиво, чем более экзотермична реакция. В действительности же Бертло не учитывал стремления систем к увеличению их энтропии, т. е. стремления к состояниям с максимальным числом степеней свободы (неупорядоченные состояния). Здесь имеют место две противоположные тенденции — стремление к минимальной энтальпии и максимальной энтропии.

При постоянных T и P для правильного измерения химического сродства надо рассматривать уменьшение

$$G = H - TS \tag{5}$$

или

$$G_1 - G_2 = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S. \tag{6}$$

Реакция может произойти самопроизвольно, если $-\Delta G > 0$. Если же $\Delta G > 0$, реакция может произойти только с затратой работы, совершенной над системой; $\Delta G = 0$ соответствует равновесию.

В случае превращения при постоянном объеме $\Delta(Pv) = 0$, а функция H заменяется функцией U и сродство измеряется уменьшением функции

$$F = U - TS, \tag{7}$$

где F — свободная энергия при постоянном объеме (или свободная энергия Гельмгольца). У Льюиса она обозначается символом A.

д) **Общие замечания.** Функции U, H, S, G, F, так же как объем и теплоемкость, являются величинами экстенсивными, т. е. пропорциональными массе. Наиболее важное их свойство состоит в том, что они являются функциями состояния системы. Они зависят только от начального и конечного состояний системы, а не от пути перехода.

Для расчета ΔS (но не ΔU или ΔH) необходимо, чтобы превращение было обратимым.

Для расчета ΔG или ΔF оно должно быть одновременно обратимым и изотермичным.

е) **Расчет изменений экстенсивных термодинамических величин, исходя из соответствующих парциальных молярных величин.** Рассмотрим такую реакцию:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' \ldots . \tag{8}$$

Обозначим парциальные термодинамические величины, относящиеся к одному грамм-молю каждого из веществ, участвующих в реакции, символами $\overline{H}_{A_i}$, $\overline{S}_{A_i}$ и $\overline{G}_{A_i}$ соответственно, если речь идет о парциальной молярной энтальпии, энтропии и свободной энергии вещества A_i.

Следующие соотношения позволяют рассчитать ΔH, ΔG и ΔS для химической реакции

$$\Delta H = \sum \nu_i \overline{H}_{A_i}, \quad \Delta S = \sum \nu_i \overline{S}_{A_i}, \quad \Delta G = \sum \nu_i \overline{G}_{A_i}. \tag{9}$$

Числа ν_i для веществ, вступающих в реакцию, считаются отрицательными, а для продуктов реакции — положительными.

* В русской литературе часто применяется символ Z. — *Прим. ред.*

Эти основные соотношения показывают, что можно рассчитать изменение свободной энергии любой реакции, если иметь таблицу энтальпий и энтропий веществ, участвующих в реакции.

Действительно, таблицы дают значения этих функций для веществ в стандартных состояниях, т. е.

для газа в идеальном состоянии при давлении 1 *атм*,

для твердых и жидких тел при 25° и 1 *атм*, причем вещества берутся в виде наиболее устойчивой аллотропической модификации.

Знание удельных теплот позволяет затем вычислить термодинамические величины для любой температуры.

Термодинамические величины веществ, взятых в стандартных состояниях, обычно обозначаются соответствующей буквой с нулем в качестве верхнего индекса.

Так:

ΔH^0— стандартная молярная теплота образования,

ΔG^0— изменение свободной энергии при реакции, в которой реагирующие вещества взяты в стандартных состояниях.

Можно доказать, что

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \lg \frac{a_{A_1'}^{\nu_1'} \ldots a_{A_i'}^{\nu_i'} \ldots}{a_{A_1}^{\nu_1} \ldots a_{A_i}^{\nu_i} \ldots}, \qquad (10)$$

где a — активности каждого из реагентов.

Так как при равновесии $\Delta G = 0$ и активности соответствуют равновесным, имеем

$$\Delta G^0 = -RT \lg K, \qquad (11)$$

где K — константа равновесия.

Это соотношение очень важно, так как позволяет рассчитать константы равновесия реакций по соответствующим изменениям свободной энергии веществ в стандартном состоянии.

При расчете ΔG^0 принимают равными нулю стандартные величины относящиеся к элементам в их нормальном, наиболее устойчивом состоянии.

П р и м е р. Рассмотрим реакцию

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

Справочные таблицы дают следующие значения свободных энергий, отнесенных к одному грамм-молю веществ, участвующих в реакции:

$$NO = 20\,850 \text{ кал/моль}; \; O_2 = 0, \; NO_2 = 11\,920 \text{ кал/моль}.$$

Отсюда находим

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 20\,850 - 0 + 2 \cdot 11\,920 = -17\,860 \text{ кал/моль}.$$

Таким образом, в нормальных условиях реакция идет самопроизвольно в направлении слева направо.

ж) **Выводы.** Тенденция реакции реализоваться, называемая сродством, тем больше, чем больше изменение свободной энергии $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$. Подобное изменение может быть результатом:

а) отрицательного значения ΔH (т. е. экзотермической реакции),

б) положительного значения ΔS.

При низких температурах, т. е. когда T мало, член $-\Delta H$ превалирует, особенно для реакций, сильно экзотермичных, или для реакций, не сопро-

вождающихся большим изменением объема (реакции между веществами в конденсированном состоянии). В этих условиях

$$\Delta G \approx \Delta H \quad \text{(принцип Бертло)}.$$

Тепловой эффект ($-\Delta H$) является тогда приблизительной мерой сродства.

Напротив, для реакций, которые протекают с увеличением числа газообразных молекул и обычно с увеличением энтропии, выражение $T\Delta S$ принимает тем большее значение, чем выше температура. Может случиться, что даже для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) ΔG становится отрицательным при некоторой температуре, т. е. реакция происходит самопроизвольно. Классическим примером может служить реакция

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO,$$

которая происходит самопроизвольно при температурах около 1000° К. В этой эндотермической реакции число газообразных молекул удваивается и, таким образом, положительное произведение $T\Delta S$ имеет значительную величину при высоких температурах.

Измерение $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$, которое является мерой «сродства», сводится таким образом к измерениям теплоты реакции $Q = -\Delta H$ и энтропии; эти величины получают измерением теплот образования и энтропий отдельных веществ, входящих в систему.

II. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

а) **Энтальпии образования.** Измерение теплот образования химических соединений из элементов является основной целью термохимии. Действительно, когда будут составлены полные и точные таблицы энтальпий образования всех химических соединений, окажется возможным путем простого расчета получить величины энтальпий любых реакций. Эта величина равна разности между суммой энтальпий образующихся веществ и суммой энтальпий исходных веществ. Иногда энтальпии образования можно получить в результате прямых калориметрических измерений. Так, например, их можно установить на основании данных о реакциях соединения некоторых металлоидов (O_2, S, Cl_2, Br_2) с металлами или особенно активными металлоидами. Очень часто прямое соединение невозможно, и, чтобы синтезировать исследуемое химическое соединение, приходится разбивать процесс на несколько этапов. Тогда целесообразно применить принцип начальных и конечных состояний. Это особенно важно для органических соединений, теплоты образования которых получают, исходя из теплот сжигания в калориметрической бомбе.

Рассмотрим к примеру органическое соединение $C_xH_yO_z$. Сжигание в калориметрической бомбе происходит по реакции

$$C_xH_yO_z + \frac{1}{2}\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)O_2 = x\,CO_2 + \frac{y}{2}\,H_2O. \qquad (12)$$

Известно, что энтальпии образования CO_2 и H_2O равны соответственно — 98 380 и — 68 380 *кал/моль*. Если обозначить символом $\overline{H}_{C_xH_yO_z}$ энтальпию образования $C_xH_yO_z$, а символом ΔH_c изменение энтальпии реакции (12), то имеем

$$\Delta H_c = (-98\,380x - 34\,190y) - \overline{H}_{C_xH_yO_z}, \qquad (13)$$

откуда получаем искомую величину $\overline{H}_{C_xH_yO_z}$.

б) **Энтальпии органических реакций.** Рассмотрим реакцию между органическими соединениями

$$C_{x_1}H_{y_1}O_{z_1} + C_{x_2}H_{y_2}O_{z_2} + \ldots = C_{x_1'}H_{y_1'}O_{z_1'} + C_{x_2'}H_{y_2'}O_{z_2'} + \ldots \quad (14)$$

Обозначим через ΔH изменение энтальпии, соответствующее этой реакции.

Имеем

$$\Delta H = \sum \overline{H}_{C_{x_1'}H_{y_1'}O_{z_1'}} - \sum \overline{H}_{C_{x_1}H_{y_1}O_{z_1}} = \sum \overline{H}_i, \quad (15)$$

где индекс i относится к любому химическому соединению, участвующему в реакции (14), причем энтальпии образующихся веществ берут с положительным знаком, а энтальпии реагирующих веществ — с отрицательным.

Применяем уравнение (13) ко всем веществам, участвующим в реакции (14), и суммируем полученные уравнения. Получаем

$$\sum \Delta H_{C_i} = \sum (-93\,380 x_i - 34\,190 y_i) - \sum \overline{H}_i.$$

Однако первая сумма в правой части уравнения равна 0, так как $\sum x_i = 0$, $\sum y_i = 0$, ... Поэтому имеем

$$\sum \Delta H_{C_i} = -\sum \overline{H}_i \quad (16)$$

или, сравнивая уравнения (15) и (16),

$$\Delta H = -\sum \Delta H_{C_i}. \quad (17)$$

Итак, изменение энтальпии реакции между органическими веществами равно отрицательному значению алгебраической суммы энтальпий сгорания веществ, участвующих в реакции, причем энтальпии берут с положительным знаком для образующихся веществ и с отрицательным для исходных веществ.

Уравнения (13) и (17) показывают, что достаточно измерить энтальпии сгорания чистых органических веществ в калориметрической бомбе, чтобы получить соответствующие энтальпии образования и изменение энтальпий при любой органической реакции.

в) **Невозможность точных измерений энтальпии сгорания в калориметрической бомбе для реакций сопровождающихся слабым тепловым эффектом, и необходимость прямых измерений.** Известно, что ошибки при измерении энтальпий сгорания ΔH_c являются очень большими по абсолютной величине, тогда как изменение энтальпии для органических реакций, как правило, сравнительно невелико. Сумма абсолютных ошибок энтальпий сгорания полностью переносится на определение ΔH реакции, и она часто превышает эту последнюю, так что даже данные о знаке искомой величины ΔH реакции оказываются сомнительными.

Измерения Бертло, точность которых не превышает 1 %, чаще всего не применимы для расчета энтальпий органических реакций. Очень точные термохимические измерения, проведенные Национальным бюро стандартов США, позволяют получить лучшие результаты, однако почти невозможно только этим путем добиться приемлемой точности при измерениях энтальпий органических реакций, сопровождающихся слабым тепловым эффектом, таких, как этерификация, гидролиз и т. д.

Рассмотрим к примеру реакцию этерификации между этиловым спиртом и уксусной кислотой:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O. \qquad (18)$$

В этой реакции все вещества находятся в жидком состоянии.

Если принять значения, взятые из Международных критических таблиц, то для энтальпий сгорания имеем

Этиловый спирт: $\Delta H_{C_1} = -328\,000$ *кал/моль*,
Уксусная кислота: $\Delta H_{C_2} = -209\,400$ *кал/моль* (Бертло),
Этилацетат: $\Delta H_{C_3} = -538\,500$ *кал/моль*,
Вода: $\Delta H_{C_4} = 0$.

Следовательно, для реакции (18)

$$\Delta H = -\sum \Delta H_{C_i} = (\Delta H_{C_1} + \Delta H_{C_2}) - (\Delta H_{C_3} + \Delta H_{C_4}) = 1100 \text{ кал/моль}. \qquad (19)$$

Полагая относительную точность при измерении теплот сгорания равной 1%, получаем, что сумма абсолютных ошибок величин, участвующих в расчете ΔH, равна $3280 + 2094 + 5385 = 10\,759$ *кал*, что почти в 10 раз больше измеряемой величины.

Чтобы получить искомый результат с точностью до 1%, необходимо измерить теплоты сгорания с точностью до 0,001%, что практически невозможно.

Теплота сгорания бензойной кислоты была определена с очень высокой точностью. Она равна $26{,}435 \pm 0{,}003$ *кдж/г*.

Это соответствует относительной точности 0,01%. Поэтому бензойная кислота используется как стандарт для калориметрических измерений в бомбе. Если даже полагать, что такая большая точность может быть достигнута для других органических соединений, то это позволит оценить энтальпию этерификации с точностью приблизительно до 10%. Между тем легко получить более высокую точность прямыми измерениями в калориметрах, предназначенных для исследования медленных процессов.

Беранже-Кальве (1927) определила в микрокалориметре Тиана, что изменение энтальпии реакции этерификации этилового спирта уксусной кислотой (при 20°) $\Delta H = 1 \cdot 10^3$ *кал/моль*. Этот результат противоположен по знаку тому, который можно получить из термохимических таблиц, но это не покажется удивительным, если учесть то, о чем говорилось выше.

Однако конечная цель подобных измерений — составить точные таблицы теплот образования всех химических соединений, с тем чтобы с помощью таких таблиц легко можно было бы рассчитывать теплоту любой реакции.

Для достижения этого необходимо использовать два метода: определение теплот сжигания в бомбе и прямые калориметрические измерения.

Следует измерить с большой точностью энтальпии сгорания определенного числа правильно выбранных веществ, а энтальпии образования других веществ получить прямыми калориметрическими измерениями.

Например, если бы энтальпии образования этилового спирта и уксусной кислоты были точно измерены в калориметрической бомбе, а энтальпия этерификации изучена в калориметре, предназначенном для медленных реакций, то энтальпия образования этилацетата могла бы быть рассчитана с максимально возможной точностью.

Поэтому мы полагаем, что для решения важной задачи уточнения термохимических таблиц полезно соединить большие лаборатории, занимающиеся точными измерениями при помощи калориметрических бомб, с ла-

бораториями, производящими прямые термохимические измерения с помощью соответствующих калориметров. Последние лаборатории будут заниматься проверкой некоторых данных, полученных при работе с калориметрическими бомбами, а во многих случаях и с успехом заменять их.

Выводы. В органической химии точные термохимические измерения с помощью калориметрической бомбы должны ограничиваться кругом веществ, для которых теплоты образования не могут быть получены непосредственно в калориметрах, предназначенных для изучения медленных реакций. Фундаментальные же измерения в калориметрической бомбе должны производиться с максимальной точностью.

III. ПОПРАВКИ НА ТЕПЛОТЫ РАЗБАВЛЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ РЕАГИРУЮЩИХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ. НЕПОЛНЫЕ РЕАКЦИИ

Термохимические измерения осложняются тем, что образующиеся в процессе реакции вещества растворяются в реакционной среде, тогда как реагирующие вещества удаляются из этой среды. Необходимо поэтому корректировать полученную при термохимическом измерении величину на разность теплот растворения образующихся и реагирующих веществ. Эта поправка может быть существенной, если теплота реакции невелика. Беранже-Кальве и Тиан (1925) показали, как получить поправку на теплоты разбавления; Беранже-Кальве (1927) ввела эту поправку при измерениях теплоты гидролиза этилацетата, а автор (Кальве, 1932) — при других термохимических измерениях. Автор в результате изучения теплот этерификации метилового спирта азотной кислотой (Кальве, 1950,б) и целлюлозы сульфонитратной или ацетонитратной смесью (Кальве, 1948,б) показал, что поправки на теплоты растворения могут быть больше измеряемого эффекта.

Когда химическая реакция происходит в присутствии растворителя S (которым может быть одно из реагирующих веществ), то теплота реакции X между нерастворенными веществами, т. е. теплота, которую важно знать, так как она не зависит от растворителя S, выражается уравнением

$$X = Q + Q_1 - Q_2,$$

где Q — теплота, выделяющаяся при термохимическом опыте, Q_1 — теплота растворения реагирующих веществ (система I) и Q_2 — теплота растворения образующихся веществ (система II), причем любая из этих систем может содержать вещества, не растворимые в S.

Измерение Q_1 и Q_2 не представляет никакого труда при термохимическом исследовании полных реакций, а также тех неполных реакций, которые можно изучать калориметрически в разбавленных растворах. В последнем случае можно допустить, что Q_1 и Q_2 соответственно равны (с учетом только реагирующих масс) алгебраическим суммам теплот растворения систем I и II в большом количестве растворителя S.

Другое дело, если неполная реакция должна осуществляться в неразбавленной среде, как это имеет место в органической химии. Действительно, если реакция сопровождается слабым тепловым эффектом и имеет малую скорость, то точные термохимические измерения можно производить лишь в достаточно концентрированном растворе. Если, кроме того, исследуемое превращение обратимо или если оно не завершается в течение термохимического опыта, то реакция будет неполной.

Теоретически искомая величина X по-прежнему выражается предыдущим уравнением, в котором, однако, Q_1 обозначает теплоту растворения в жидкости S' не всей системы I, а лишь части ее α, которая реагирует за время термохимического опыта. Жидкость S' приготавливается растворением (1 — α) части системы I в растворителе S, используемом в этом опыте. Точно так же Q_2 означает теплоту растворения той же жидкости α-части системы II.

Экспериментальное определение величин Q_1 и Q_2 может показаться невозможным, так как растворенные в S' вещества тотчас реагируют с тепловым эффектом и новый растворитель S' (который сам содержит реагирующие вещества в растворе) испытывает самопроизвольное превращение. Однако приближенное измерение Q_1 и Q_2 возможно в двух следующих случаях, которые часто имеют место.

1. **Реакция является чисто каталитической, причем катализатор присутствует в ничтожном количестве.** Положим, что без катализатора реакция не идет или имеет очень малую скорость. Жидкость S' не подвергается никакому химическому изменению. Прибавление катализатора в ничтожном (даже для термохимического опыта) количестве не изменяет теплоты растворения реагирующих веществ, которые должны растворяться в S'. Это можно проверить для каждого вещества, взятого в чистом виде, и вполне возможно, как мы и предполагаем, что общая теплота растворения в S' α-доли системы I не зависит от присутствия в ней катализатора. Следовательно, Q_1 можно измерить и без катализатора, используя удобный объем жидкости S'.

Точно так же измеряют величину Q_2, относящуюся к образующимся веществам, взяв растворитель S' без катализатора.

2. **Очень медленная реакция.** Положим, что реакцию можно стимулировать каким-либо катализатором при условии, что ее скорость за время калориметрического опыта остается значительно ниже скорости растворения реагирующих веществ. Если используется катализатор, то предполагают, что он всегда предварительно добавляется к растворителю в одинаковой концентрации. Жидкость S обозначает полученный таким образом раствор.

Производят определение следующих величин:

а) Теплоты, выделяющейся при превращении точно установленной химическим анализом α-доли системы I, когда вся эта система находится в присутствии растворителя S. Для этого достаточно продолжительного измерения необходим калориметр, предназначенный для изучения медленных процессов.

б) Кажущихся теплот растворения Q_1' и Q_2' в жидкости S'. В этом случае теоретически достаточно использовать обычный калориметр, однако нужно точно измерить, как правило, небольшие по величине тепловые эффекты (так как X часто является величиной того же порядка, что и теплоты растворения).

в) Теплот q_1 и q_2 химического происхождения, выделяющихся при растворении. Эти поправки, вычитаемые с учетом знаков из кажущихся теплот Q_1' и Q_2', дают истинные теплоты Q_1 и Q_2. Для измерения q_1 и q_2, как и в первом опыте, требуется калориметр, пригодный для определения слабых тепловых эффектов.

Определение значений Q_1' и Q_2', следующее за определением q_1 и q_2, необходимо производить сразу после приготовления жидкости S', чтобы в процессе этих определений не произошло заметных изменений S'.

Г Л А В А

IV

ЭНТАЛЬПИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ГИДРОЛИЗА

В этой главе детально рассмотрены пять примеров, взятых из работ нашей лаборатории, на которых показано применение микрокалориметрических методов и относительная важность побочных тепловых эффектов, сопровождающих основное исследуемое явление. Рассмотрены гидролиз этилацетата (работа Беранже-Кальве), этерификация метилового спирта и целлюлозы азотной кислотой, омыление амидов и мерсеризация целлюлозы щелочью (работы Кальве).

I. ЭТИЛАЦЕТАТ. ЭТЕРИФИКАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ

Впервые прямые измерения теплот этерификации были осуществлены Беранже-Кальве (1927) в микрокалориметре Тиана. Она изучила в обоих направлениях следующую реакцию:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

1. **Гидролиз этилацетата.** Гидролиз этилацетата — медленная реакция. Ее скорость увеличивается в присутствии соляной кислоты. Например, при прибавлении 0,0972 *г-моль* HCl к 100 *мл* смеси эфира, спирта и воды (взятых в соотношениях, указанных ниже) при 18,3° превращение осуществляется на 2/3 в течение 5 *час*.

Реакция между водой и этилацетатом проводилась в разбавленном этиловом спирте. Предварительное добавление спирта к системе вода — эфир, хотя и кажется маложелательным, оказывается необходимым для растворения этилацетата.

Опыт производился следующим образом: 12 *мл* 96%-ного спирта смешивали с 20 *мл* водного раствора соляной кислоты, содержащего 2,43 *моль/л* HCl, прибавляли приблизительно 0,1 *г-моль* этилацетата, а затем воду в таком количестве, чтобы общий объем смеси составлял 50 *мл*. Получалась гомогенная смесь, 6 *мл* которой вводили в камеру, и после непродолжительной выдержки в термостате, температура которого очень мало отличается от температуры калориметра, камеру помещали

в патрон микрокалориметра. Остальную часть жидкой смеси выдерживали в течение всего опыта при температуре калориметра и использовали потом для проведения аналитических определений, позволяющих проследить кинетику химической реакции.

Рис. 54, на котором воспроизведена калориметрическая кривая, записанная Беранже-Кальве, показывает различные фазы опыта. С помощью эффекта Джоуля производилась компенсация таким образом, чтобы положительные и отрицательные площади, ограниченные записанной кривой

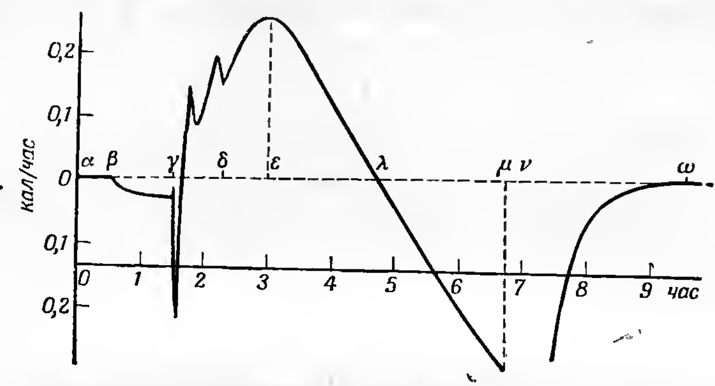


Рис. 54. Измерение теплоты гидролиза этилацетата.

αβγδελμνω — линия экспериментального нуля; αβ — предварительный период определения экспериментального нуля (пустая ячейка); β — ячейка удалена из калориметра и наполнена 6 *мл* раствора этилацетата в смеси вода — спирт — соляная кислота; βγ — период установления теплового равновесия в «предварительной ванне»; γ — момент введения ячейки в патрон; γδ — второй период установления теплового равновесия с использованием эффекта Пельтье; δ — момент включения тока, создающего постоянный нагрев вплоть до момента ν; ε — момент первого аналитического определения; εμ — период, в течение которого гидролизуется 0,00311 *г-моль* этилацетата; μ — момент второго аналитического определения.

и кривой экспериментального нуля, были приблизительно равными. Силу компенсирующего тока рассчитывали по результатам предварительного опыта.

Была использована лишь та часть кривой, которая записана в промежутке времени приблизительно от 2,5 до 6,5 *час* (моменты аналитических определений).

Расчет поправок на теплоты разведения. При расчете исходим из начального состояния системы:

1) a *г-моль* растворенного этилацетата $+$ b *г-моль* воды в растворе $+$ $+S$ (вес растворителя, состоящего из спирта и соляной кислоты).

Рассмотрим промежуточные (гипотетические) системы:

2) $(a-x)$ *г-моль* растворенного этилацетата $+$ $(b-x)$ *г-моль* воды в растворе $+$ x *г-моль* свободного* этилацетата $+$ x *г-моль* свободной воды $+$ S (здесь x — число *г-моль* этилацетата, вступающего в реакцию);

3) $(a-x)$ *г-моль* растворенного этилацетата $+$ $(b-x)$ *г-моль* воды в растворе $+$ x *г-моль* «свободной» уксусной кислоты $+$ x *г-моль* «свободного» спирта $+$ S;

4) $(a-x)$ *г-моль* растворенного этилацетата $+$ $(b-x)$ *г-моль* воды в растворе $+$ x *г-моль* растворенной уксусной кислоты $+$ x *г-моль* растворенного спирта.

---

* Под термином «свободный» здесь и в дальнейшем подразумевается компонент системы, находящийся не в растворе, а в виде отдельной фазы.— *Прим. перев.*

Введем следующие обозначения: S' — растворитель, состоящий из смеси $S + (a - x)$ *г-моль* этилацетата $+ (b - x)$ *г-моль* воды; X — молярная теплота гидролиза этилацетата при условии, что реагирующие или образующиеся продукты являются «свободными»; q_1 — теплота растворения 1 *г-моль* «свободного» этилацетата и 1 *г-моль* «свободной» воды в растворителе S'; q_2 — теплота растворения 1 *г-моль* «свободного» спирта и 1 *г-моль* «свободной» уксусной кислоты в растворителе S'.

От состояния 1 к состоянию 4 можно перейти непосредственно. Количество выделившегося при этом тепла определяется термохимическим измерением. То же превращение можно совершить, переходя последовательно от состояния 1 к состоянию 2, от 2 к 3 и от 3 к 4. Переход от состояния 1 к состоянию 2 сопровождается тепловым эффектом $-q_1x$; переход от 2 к 3 — тепловым эффектом Xx, и переход от 3 к 4 — эффектом q_2x. Применяя принцип начальных и конечных состояний, имеем

$$Q = -q_1x + Xx + q_2x, \quad X = \frac{Q}{x} + q_1 - q_2,$$

где x — величина, получаемая из двух аналитических определений (в начале и в конце опыта).

Для определения q_1 и q_2 использован микрокалориметр с компенсацией, но менее чувствительный, чем предыдущий.

В камеру калориметра вводят смесь этилацетата, воды, спирта и соляной кислоты, взятых в таких же соотношениях, как и для термохимического опыта. В стеклянные трубки с оттянутыми кончиками помещают эквимолярные количества реагирующих веществ (этилацетат и воду) для определения q_1 или эквимолярные количества продуктов реакции (спирт и уксусная кислота) для определения q_2. Эти количества должны быть точно такими, какие образуются или расходуются при термохимическом опыте в интервале времени от 2,5 до 6,5 *час*, т. е. 0,00225 *г-моль* на 6 *мл* растворителя.

Через 2,5 *часа* после начала опыта одновременно разбивают кончики обеих трубок для растворения исследуемых веществ.

Период, предшествующий растворению, и само растворение не соответствуют состоянию равновесия, так как находящиеся в ячейке жидкости реагируют между собой и происходит такое же выделение тепла, как и в термохимическом опыте. Хотя скорость реакции гидролиза очень мала по сравнению со скоростью растворения исследуемых веществ, требуется быстрота при проведении операций. В этих условиях смещение «экспериментального» нуля не должно быть большим в течение относительно короткого времени измерения. Впрочем, его учитывают, наблюдая за движением зайчика гальванометра в течение нескольких минут после измерения и экстраполируют полученную таким обрзом кривую на период растворения.

Р е з у л ь т а т ы. Эти измерения сложны, и их точность сравнительно невелика (порядка 5%) из-за несовершенства первоначальной конструкции прибора, построенного в 1924 г. Ниже мы приводим средние значения найденных величин (с деталями этих измерений читатель может ознакомиться по первоисточникам). Температура опыта 20,3°.

Q (термохимический опыт; в *кал/моль* гидролизованного этилацетата)	q_1	q_2
−956	−583	−464

Получаем:

$$X = -0{,}956 - 0{,}583 + 0{,}464 = -1{,}07 \text{ ккал/моль при } 20{,}3°.$$

Изменение энтальпии реакции гидролиза этилацетата равно:

$$\Delta H = 1{,}07 \text{ ккал/моль при } 20{,}3°.$$

2. **Этерификация этилового спирта уксусной кислотой.** Измерения при этерификации аналогичны измерениям при гидролизе. В камеру калориметра вводят смесь определенных количеств уксусной кислоты, спирта, взятого в избытке, и соляной кислоты, играющей роль катализатора. В этом случае производили только один анализ в конце опыта и использовали кривую, записываемую от момента смешения до конца эксперимента, что потребовало экстраполяции кривой тепловыделения на предварительный период. Опыты производились при 14°. Получены следующие результаты:

Q'	q'_1	q'_2
+523	−110	−532

$$X' = 0{,}523 - 0{,}110 + 0{,}532 = 0{,}94 \text{ ккал/моль при } 14°.$$

Тепловой эффект реакции, измеренный в обоих направлениях, отличается приблизительно на 7%.

По-видимому, это расхождение связано с погрешностью в определении трудно измеримых теплот растворения, которые являются величинами такого же порядка, что и величина, получаемая при основном термохимическом измерении.

Наши последние приборы обеспечивают более высокую точность. Однако результаты, полученные Беранже-Кальве в первых калориметрах, весьма примечательны, так как они иллюстрируют возможности прямых термохимических измерений.

II. ОМЫЛЕНИЕ МЕТИЛНИТРАТА. ТЕПЛОТА ЭТЕРИФИКАЦИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ (КАЛЬВЕ И ДЕР-ПЕССЬОН, 1950,б)

Эта работа была предпринята с целью проверить, равна ли теплота этерификации одноатомного спирта азотной кислотой 2000 *кал/моль*, как было обнаружено для теплоты этерификации целлюлозы (Кальве, 1948,б).

Прямое измерение теплоты этерификации метилового спирта азотной кислотой в прямом направлении этой реакции невозможно. Действительно, при смешении спирта с азотной кислотой происходит окисление с выделением окислов азота. Поэтому мы изучали процесс, протекающий в обратном направлении (гидролиз). Мы определили теплоту омыления метил-

нитрата едким кали и на основании полученного значения рассчитали теплоту гидролиза. С этой целью мы изучили кинетику омыления.

1. **Кинетика омыления метилнитрата едким кали в растворе безводного метилового спирта.** Мы использовали очищенный метилнитрат в виде 53%-ного раствора в метиловом спирте и раствор КОН в безводном метиловом спирте, имеющем концентрацию 3,78 *моль/л.*

Кинетику необратимой реакции

$$NO_2OCH_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + CH_3OH$$

можно легко изучить, определяя количество образующегося нитрата калия или расходуемого едкого кали.

а) Нитрат калия осаждается полностью в процессе реакции омыления. Мы подтвердили нерастворимость этой соли в метиловом спирте и в метаноловых растворах метилнитрата. Реакцию омыления можно проследить, фильтруя и взвешивая после промывания и сушки полученный осадок. Мы предпочли использовать другой метод.

б) Количество непрореагировавшего едкого кали определяется титрованием раствором соляной кислоты.

Результаты кинетических измерений омыления метилнитрата. При постановке опыта поступают следующим образом:

К определенному объему титрованного раствора КОН в метиловом спирте прибавляют известное количество метанолового раствора метилнитрата (концентрация 53 вес.%). Смешение производится в термостате при разбивании ампулы с раствором метилнитрата, помещенной в трубку с метаноловым раствором КОН. Количества непрореагировавшего КОН в различные моменты времени t начиная с момента смешения определяются титрованием раствором соляной кислоты.

Обозначим буквой a начальную молярную концентрацию КОН, буквой b — начальную молярную концентрацию метилнитрата (*г-моль/л*).

В момент времени t (*часы*) концентрации становятся соответственно равными $(a-x)$ и $(b-x)$, где x — концентрация омыленного эфира.

Константа скорости k бимолекулярной реакции омыления выражается уравнением

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Мы измерили эту константу при температурах 0, 17 и 22°:

$$k_{0^\circ} = 0{,}00425 \quad (\text{точность } 1\%),$$
$$k_{17^\circ} = 0{,}0207 \quad (\text{точность } 2\%),$$
$$k_{22^\circ} = 0{,}0231 \quad (\text{точность } 2\%).$$

Температурный коэффициент константы скорости k определяется уравнением

$$k_t = k_{0^\circ} a^{t/10},$$

причем $a=2{,}52$.

Зная этот коэффициент и значение k_{17°, мы рассчитали константу скорости при температуре, близкой к 17°, которая поддерживалась в нашем микрокалориметре.

2. **Измерение теплоты омыления метилнитрата едким кали.** Нашей целью было определить молярную теплоту X омыления метилнитрата едким кали для бесконечно разбавленных растворов метилнитрата и ед-

кого кали в метиловом спирте.

(1) NO_2OCH_3 (Бесконечно разбавлен в метиловом спирте) + KOH (Бесконечно разбавлен в метиловом спирте) = KNO_3 (Твердый) + CH_3OH (Жидкий) + X.

Принимаем в качестве исходного состояние (1), описываемое левой частью предыдущего уравнения, и переходим к промежуточным состояниям.

(2) NO_2OCH_3 (Концентрация θ_n) + KOH; (Бесконечно разбавлен в метиловом спирте)

(3) NO_2OCH_3 (Концентрация θ_n) + KOH. (Концентрация θ_k)

Конечным является состояние

(4) KNO_3 (Твердый) + CH_3OH (Жидкий)

Переход от (1) к (4) сопровождается выделением тепла X,
» от (1) к (2) » » » q_n,
» от (2) к (3) » » » q_k,
» от (3) к (4) » » » Q.

В действительности мы измерили:
Q — тепловой эффект реакции

NO_2OCH_3 (Концентрация θ_n) + KOH (Концентрация θ_k) = KNO_3 (Твердый) + CH_3OH; (Жидкий)

q_n — теплоту бесконечного разведения в спирте метилнитрата с концентрацией θ_n;

q_k — теплоту бесконечного разведения в спирте едкого кали с концентрацией θ_k.

Метод измерения. В камеру микрокалориметра вводят 2 *мл* спиртового раствора щелочи и ампулу, содержащую около 0,4 *г* раствора метилнитрата в метиловом спирте. После того как оттянутый кончик ампулы разобьют, ее споласкивают раствором и раствор перемешивают с помощью трубки с маленькой резиновой грушей.

Кинетика реакции исследовалась при той же температуре, что и температура калориметра, и это давало возможность знать состав смеси в камере калориметра в любой момент времени.

Измерение Q. Нами получены данные, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Число молей NO_2OCH_3 в исходном растворе	Число молей KOH	Число молей омыленного NO_2OCH_3	Q, *кал* на 1 *моль* NO_2OCH_3
0,00284	0,00404	0,00167	12 386
0,00331	0,00386	0,00185	12 139

Среднее значение $Q = 12\,250 \pm 150$ *кал/моль*.

Измерение q_n *и* q_k. В качестве исходного берется метаноловый раствор метилнитрата с концентрацией θ_n и проводится серия разбавлений внутри калориметра вплоть до нулевого теплового эффекта. То же самое производится с раствором едкого кали в метиловом спирте. В результате получены следующие значения:

$$q_n = 160 \pm 5 \text{ кал},$$
$$q_k = 237 \pm 12 \text{ кал}.$$

Рассчитываем X:

$$X = Q - q_n - q_k,$$
$$X = 11\,856 \pm 170 \text{ кал}.$$

3. **Теплота этерификации метилового спирта азотной кислотой.** Зная теплоту нейтрализации S азотной кислоты едким кали, нетрудно определить и теплоту этерификации E метилового спирта азотной кислотой.

Этот эффект можно рассматривать как результат последовательных реакций:

(1)	CH_3OH +	HNO_3 (Бесконечно разбавлена в метиловом спирте) +	KOH. (Бесконечно разбавлен в метиловом спирте)		
(2)	$\xrightarrow{\alpha}$	NO_2OCH_3 (Бесконечно разбавлен) +	H_2O (Бесконечно разбавлена) +	KOH. (Раствор)	
(3)	$\xrightarrow{\beta}$	CH_3OH +	KNO_3 (Твердый) +	H_2O. (Бесконечно разбавлена)	

Реакция α-перехода от состояния (1) к состоянию (2) сопровождается теплотой этерификации E.

Реакция β-перехода от состояния (2) к состоянию (3) сопровождается теплотой омыления X.

Переход от (1) к (3) сопровождается теплотой нейтрализации S. Очевидно, что

$$S = E + X.$$

Мы не измеряли теплоты нейтрализации S, а использовали значение $14\,097 \pm 40$ *кал/моль*, определенное Делепином (1895), которое было исправлено на теплоту разведения едкого кали q_k. Было найдено:

$$E = 14\,097 - 11\,856 = 2000 \pm 200 \text{ кал/моль}.$$

Выводы (Кальве, 1948). Это значение совпадает с величиной, полученной нами для теплоты этерификации одной гидроксильной группы целлюлозы азотной кислотой.

Аналогичные измерения с этиловым спиртом дали ту же величину теплового эффекта. По-видимому, выделение 2 *ккал* характерно для этерификации одноатомного спирта азотной кислотой. Это небольшой эффект, однако он в 2 раза больше теплового эффекта, найденного Беранже-Кальве для этерификации этилового спирта уксусной кислотой.

III. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ (КАЛЬВЕ, 1948, б)

Мы провели этерификацию целлюлозы в микрокалориметре сульфонитратными и ацетонитратными смесями, преследуя две цели:

прямое определение теплоты этерификации целлюлозы азотной кислотой;

исследование кинетики реакции этерификации целлюлозы азотной кислотой.

Это исследование ранее было проведено Шеденом (1944) методами химического анализа. Было бы интересно дополнить его исследование прямой записью в микрокалориметре кривой тепловыделения в зависимости от времени, что позволило бы изучить кинетику реакции.

Образцы целлюлозы (линтеры) были те же, что и применявшиеся Шеденом в его опытах по кинетике нитрования (Центральная лаборатория государственной химической службы).

1. Этерификация целлюлозы сульфонитратными смесями

Мы применяли две сульфонитратные ванны следующего состава:

		вес.%	мол.%	
Ванна *A*	HNO_3	60,91	47,13	(плотность при 15°—1,57 *г/см³*)
	H_2SO_4	25,97	11,92	
	H_2O	15,12	40,95	
Ванна *B*	HNO_3	14,5	12,97	(плотность при 15°—1,71 *г/см³*)
	H_2SO_4	70,71	40,69	
	H_2O	14,79	46,34	

а) *Аппаратура*

Мы пользовались двумя приборами, изображенными на рис. 55, и получили одинаковые результаты.

Для начала опыта в приборе (рис. 55, *а*) вытягивают нить *f* и опускают стержень *P*.

Второй прибор значительно проще. Очень сухой образец исследуемого хлопка помещают в ампулу, концы которой оттягивают так, чтобы получить очень хрупкие кончики. Ампула погружена в сульфонитратную ванну. Для начала опыта ломают оба оттянутых кончика, нажимая на ампулу стеклянным стержнем *P*. Жидкость входит в ампулу. Последняя должна быть достаточно большого диаметра, чтобы в нее могла войти вся жидкость. Учитывают тепло, выделяющееся при раздавливании концов ампулы.

б) *Принцип метода*

Определение теплоты этерификации целлюлозы азотной кислотой. Необходимо получить тепловой эффект следующей реакции:

$$\underset{\text{(сухой)}}{\text{Хлопок}} + \underset{\text{(жидкая)}}{n\text{HNO}_3} = \underset{\text{(сухая)}}{\text{Нитроцеллюлоза}} + n\text{H}_2\text{O} + X \textit{ кал/г}, \quad (1)$$

где n — число этерифицированных гидроксильных групп, а X — теплота реакции на звено C_6 целлюлозы.

Из опыта, состоящего в погружении целлюлозы в сульфонитратную смесь, находим количество тепла, выделившегося на одно звено C_6 при реакции:

$$\underset{\text{сухой)}}{\text{Хлопок}} + \underset{\text{исходная)}}{\text{Сульфонитратная смесь}} = \underset{\substack{\text{(погруженная}\\ \text{в остаточную}\\ \text{смесь}}}{\text{Нитроцеллюлоза}} + Q \textit{ кал/г}. \quad (2)$$

Чтобы получить X, исходя из значения Q и соответствующих дополнительных измерений, рассмотрим следующую серию четырех превращений (начальную сульфонитратную смесь обозначим С.Н.$_{\text{н}}$, а остаточную — С.Н.$_{\text{о}}$):

Сухой хлопок + С.Н.$_{\text{н}}$ $\xrightarrow{\alpha}$ Сухой хлопок + (nHNO$_3$ + С.Н.$_{\text{н}}$, из которой удалены n *моль* HNO$_3$) $\xrightarrow{\beta}$ Сухая нитроцеллюлоза + nH$_2$O + (С.Н.$_{\text{н}}$, из которой удалены n *моль* HNO$_3$) $\xrightarrow{\gamma}$ Сухая нитроцеллюлоза + С.Н.$_{\text{о}}$ $\xrightarrow{\delta}$ Нитроцеллюлоза, погруженная в остаточную смесь.

Реакция α сопровождается выделением тепла D_1 при удалении n *моль* HNO$_3$ из большого количества азотной кислоты С. Н.$_{\text{н}}$ смеси. Обозначив через ν дифференциальную теплоту разбавления 1 *моль* HNO$_3$, добавленного к бесконечному количеству сульфонитратной смеси, имеем

$$D_1 = -n\nu.$$

Реакция β — не что иное, как реакция (1). Ее тепловой эффект X *кал*. Реакция γ сопровождается выделением тепла D_2 при добавлении n *моль* H$_2$O к большому количеству сульфонитратной смеси. Обозначив через e дифференциальную теплоту разбавления 1 *моль* воды, прибавленной к большой массе сульфонитратной смеси, получим

$$D_2 = ne.$$

Реакции δ соответствует теплота погружения I одного звена C$_6$ сухой нитроцеллюлозы в конечную смесь С.Н.$_{\text{о}}$.

Суммарная реакция есть не что иное, как реакция (2), которая сопровождается выделением Q *кал*. Таким образом, имеем

$$Q = -n\nu + X + ne + I,$$

откуда

$$X = Q + n(\nu - e) - I. \qquad (3)$$

Непосредственно мы измеряли теплоты Q, I, ν и e.

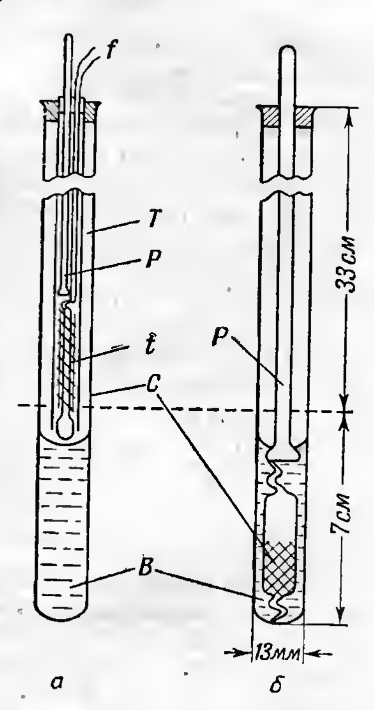


Рис. 55. Прибор для измерения теплоты этерификации целлюлозы азотной кислотой.

C — хлопок; B — сульфонитратная смесь; *а* — для начала опыта вытягивают нить f и опускают стержень P. Хлопок укрепляют вокруг стержня t платиновой проволокой; *б* — для начала опыта опускают стержень P таким образом, чтобы разрушить оба оттянутых кончика ампулы.

Примечание. Напомним, что дифференциальная теплота разбавления — это теплота, соответствующая добавлению 1 *моль* растворителя к большой массе раствора с концентрацией c. Интегральная теплота разбавления — это теплота, соответствующая добавлению большого количества растворителя к 1 *моль* вещества A, находящегося в виде раствора с концентрацией c. Первая теплота растворения — это теплота, выделяющаяся при растворении 1 *моль* вещества A в очень большом количестве растворителя.

в) Детали эксперимента

Измерение теплоты реакции (2) Q. Эта реакция, бурная вначале, протекает затем медленно, приблизительно в течение 8 *час*. Мы компенсировали с помощью эффекта Пельтье сильное выделение тепла, происходящее в первые 15 *мин* опыта.

Температура. Все калориметрические измерения были произведены при одинаковой температуре +17°.

Результаты. В оригинальной статье читатель найдет детальное описание измерений. Здесь же мы приведем только полученные результаты.

Тепловые эффекты на 1 звено C_6 целлюлозы (молекулярный вес 162):

$$\text{Для ванны } A \ldots Q = 16\,360 \pm 350 \text{ кал.}$$
$$\text{Для ванны } B \ldots Q = 17\,650 \pm 350 \text{ кал.}$$

Стабилизация. После этерификации азотной кислотой хлопок был стабилизирован по методу, принятому в Центральной лаборатории государственной химической службы: сразу после извлечения из нитрующей смеси нитроцеллюлозу отсасывают на воронке Бюхнера и погружают в 50%-ный водный раствор уксусной кислоты. Затем ее промывают сначала обыкновенной, а затем дистиллированной водой. Стабилизацию производят кипячением в дистиллированной воде в течение 60 *час* с последующим 6-часовым кипячением в растворе карбоната натрия (0,5% от веса нитроцеллюлозы). Потом ее промывают несколько раз дистиллированной водой и сушат в токе сухого воздуха при 60°.

Измерение теплоты погружения *I*. Для определения теплоты погружения сухой нитроклетчатки в остаточную сульфонитратную смесь мы использовали аппаратуру, служившую для нитрования.

Наблюдается заметное выделение тепла, причем несколько большее при погружении в ванну *A* по сравнению с ванной *B*.

Найдено:

$$\text{Для ванны } A \ldots I_A = 2750 + 100 \text{ кал.}$$
$$\text{Для ванны } B \ldots I_B = 2120 + 100 \text{ кал.}$$

Расчет разности (ν — *e*) дифференциальных теплот разбавления в сульфонитратных смесях азотной кислоты ν и воды *e*. Чтобы вычислить дифференциальные теплоты разбавления ν и *e*, мы добавляли к 5 *мл* остаточной сульфонитратной смеси около 20 *мг* чистой 100%-ной азотной кислоты или 10 *мг* воды соответственно. Получены результаты:

Ванна A. *а*) Теплота разбавления, соответствующая добавлению 1 *г* азотной кислоты к бесконечному количеству смеси *A*, равна 2,52 *кал*, что соответствует 158 *кал* на 1 *г-моль* азотной кислоты:

$$\nu_A = 158 \pm 5 \text{ кал.}$$

б) Теплота разбавления, соответствующая добавлению 1 *г* воды к бесконечному количеству смеси *A*, равна 175 *кал*, т. е. 3150 *кал* на 1 *г-моль* воды:

$$e_A = 3150 \pm 60 \text{ кал,}$$
$$(\nu - e)_A = -2992 \pm 60 \text{ кал.}$$

Ванна B. а) Добавление азотной кислоты к бесконечному количеству смеси *B* дало нам 8,27 *кал* на 1 *г* азотной кислоты, т. е. 520 *кал* на 1 *г-моль*:

$$\nu_B = 520 \pm 20 \text{ кал.}$$

б) Добавление воды к бесконечному количеству смеси *B* сопровождалось выделением 248 *кал*, т. е. 4464 *кал* на 1 *г-моль:*

$$(v-e)_B = 4464 \pm 80 \text{ кал},$$

$$(\nu - e)_B = -3944 \pm 100 \text{ кал}.$$

Тепловой эффект реакции (1). Число *n* гидроксильных групп, этерифицированных в звене C_6, равнялось 2,70 для нитроцеллюлозы из ванны *A* и 2,60 для нитроцеллюлозы из ванны *B*. Определение процентного содержания азота производилось по методу Деварда.

Значения, найденные для *X* с помощью уравнения (3):

Для ванны *A*

$$X = 16\,360 - 2{,}7 \cdot 2992 - 2750 = 5530 \pm 600 \text{ кал},$$

т. е. 5534 : 2,7 = 2050 ± 200 *кал* на 1 этерифицированную гидроксильную группу.

Для ванны *B*

$$X = 17\,650 - 2{,}6 \cdot 3944 - 2120 = 5276 \pm 650 \text{ кал},$$

т. е. 5276 : 2,6 = 2030 ± 250 *кал* на 1 этерифицированную гидроксильную группу.

Эти результаты хорошо согласуются. Конечно, не совсем ясно, что выделяющаяся теплота одинакова для всех трех OH-групп звена C_6; это подлежит проверке другими экспериментами. Но можно заключить, что для 2,6 этерифицированной OH-группы средняя теплота нитрования *X* на одну группу не зависит от состава нитрующей ванны и равна приблизительно 2200 *кал*.

Такой тепловой эффект невелик. Он только в 2 раза больше теплоты этерификации этилового спирта уксусной кислотой, найденной Беранже-Кальве (1927).

Любопытно отметить, что значительный и резкий тепловой эффект, возникающий при погружении хлопка в сульфонитратную смесь, обусловлен в основном явлением разбавления (убыль азотной кислоты и образование воды), а также теплотой погружения нитроцеллюлозы в остаточной смеси. Эти тепловые эффекты для ванны *B* составляют приблизительно 70% от кажущейся теплоты реакции *Q*.

2. *Этерификация целлюлозы ацетонитратными смесями*

Количество тепла *X*, выделенного при реакции (1), должно быть независимым от природы нитрующей смеси, если сама структура нитроцеллюлозы не зависит от этой нитрующей смеси. Так как неизвестно никакой разницы между строением нитроцеллюлозы, полученной при действии сульфонитратной или ацетонитратной смеси, то интересно было проверить величину *X*, которую мы определили в предыдущем эксперименте, путем сравнения со значением, найденным при применении ацетонитратных смесей вместо сульфонитратных.

Мы провели в микрокалориметре нитрование тех же образцов целлюлозы ацетонитратными смесями теми же методами.

Применявшиеся ацетонитратные ванны

Ванна *A*:

HNO_3	50	вес. %
CH_3COOH	48	» »
H_2O	2	» »

Ванна *A'*:

HNO_3 48,5 вес. %
CH_3COOH 50,0 » »
H_2O 1,5 » »

Ванна *B*:

HNO_3 80 вес. %
CH_3COOH 19,2 » »
H_2O 0,8 » »

Для каждого калориметрического опыта мы записывали тепловыделение в течение суток.

Измерение теплоты реакции *Q* при 17°. Общий ход нитрования ацетонитратной смесью такой же, как и для сульфонитратной: наблюдается сначала бурное, а затем слабое выделение тепла в течение приблизительно 2—3 *час.*

Ниже приведены результаты, отнесенные к звену C_6 целлюлозы (162 *г* целлюлозы).

Ванна *A*:

$Q = 37{,}8 \cdot 162 = 6124 \pm 100$ *кал* на звено C_6 целлюлозы.

Ванна *A'*:

$Q = 35{,}9 \cdot 162 = 5816 \pm 100$ *кал* на звено C_6 целлюлозы.

Ванна *B*:

$Q = 85{,}5 \cdot 162 = 13\,850 \pm 200$ *кал* на звено C_6 целлюлозы.

Стабилизация полученной нитроцеллюлозы. Мы стабилизировали полученную нитроцеллюлозу отсасыванием и промыванием в дистиллированной воде, а затем кипячением в дистиллированной воде в течение 60 *час.* После промывания нитроцеллюлоза сушилась в сушильном шкафу при 60° в токе воздуха, затем выдерживалась в вакууме над P_2O_5.

Анализ полученной нитроцеллюлозы. Определения по методу Деварда процентного содержания азота в трех образцах нитроклетчатки дали следующие результаты:

Нитрующая смесь	*A*	*A'*	*B*
Процентное содержание азота	8,56	9,6	13,4
Количество этерифицированных OH-групп	1,36	1,60	2,72
Молекулярный вес звена C_6	223,3	234	284

Теплота погружения *I* нитроклетчатки (высушенной и стабилизированной) в остаточную смесь. Около 20 *мг* нитроцеллюлозы погружают в 5 *мл* остаточной смеси. Среднее значение данных четырех измерений для каждого образца следующее:

Нитроцеллюлоза, ванна A.

Теплота, выделившаяся при погружении 1 *г* нитроцеллюлозы: 14,2 *кал* с точностью до 2%. Отсюда

$$I = 14{,}2 \cdot 223{,}3 = 3160 \pm 60 \text{ кал.}$$

Нитроцеллюлоза, ванна A'.

Теплота, выделившаяся при погружении 1 *г* нитроцеллюлозы: 10,2 *кал* с точностью до 4%. Отсюда

$$I = 10{,}2 \cdot 234 = 2387 \pm 100 \text{ кал.}$$

Нитроцеллюлоза, ванна B.

Теплота, выделившаяся при погружении 1 *г* нитроцеллюлозы: 8,6 *кал* с точностью до 2%. Отсюда

$$I = 8{,}6 \cdot 284 = 2442 \pm 50 \text{ кал.}$$

Дифференциальные теплоты разбавления в ацетонитратных смесях азотной кислоты ν и воды e.

а) *Дифференциальная теплота разбавления ν азотной кислоты.*

Вот некоторые результаты измерений.

Ванна *A*:

$$\nu = 14{,}5 \cdot 63 = 913 \pm 20 \text{ кал.}$$

Ванна *B*:

$$\nu = 1{,}6 \cdot 63 = 101 \pm 5 \text{ кал.}$$

б) *Дифференциальная теплота разбавления e воды.*

Ванна *A*:

$$e = 58{,}7 \cdot 18 = 1057 \pm 10 \text{ кал.}$$

Ванна *B*:

$$e = 123 \cdot 18 = 2214 \pm 100 \text{ кал.}$$

Отсюда находят:

Для ванны *A* $\nu - e = -144 \pm 30$ *кал.*

Для ванны *A'* $\nu - e = -140 \pm 30$ *кал.*

(величины, очень близкие друг к другу).

Для ванны *B* $\nu - e = -2113 \pm 100$ *кал.*

Вычисление величины X. *Нитроцеллюлоза, ванна A* (n = 136):

$$X = Q + n(\nu - e) - I = 6124 - 1{,}36 \cdot 144 - 3160 = 2769 \pm 200 \text{ кал,}$$

или на 1 этерифицированную OH-группу 2769 : 1,36 = 2036 ± 150 *кал.*

Нитроцеллюлоза, ванна A' (n = 1,60):

$$X = 5816 - 1{,}6 \cdot 140 - 2387 = 3205 \pm 200 \text{ кал,}$$

или на 1 этерифицированную OH-группу 3205 : 1,6 = 2000 ± 150 *кал.*

Нитроцеллюлоза, ванна B (n = 2,72):

$$X = 13\,850 - 2{,}72 \cdot 2113 - 2442 = 5661 \pm 500 \text{ кал,}$$

или на 1 этерифицированную OH-группу 5661 : 2,72 = 2084 ± 180 *кал.*

Выводы. Найденные значения теплового эффекта реакции

$$\text{Сухая целлюлоза} + \underset{\text{Жидкая}}{n\mathrm{HNO_3}} = \text{Сухая нитроцеллюлоза} + \underset{\text{Жидкая}}{n\mathrm{H_2O}} + X \text{ кал}$$

приведены в табл. 2.

Сходимость средних значений для X/n очень хорошая и свидетельствует, по-видимому, о том, что мы переоценили неточность измерений.

а) Данные показывают, что структура нитроцеллюлозы, полученной как из сульфонитратных, так и из ацетонитратных смесей, одинакова. Среднее из значений, найденных для теплоты этерификации на одну этерифицированную OH-группу, равно 2050 ± 150 *кал* независимо от применяемых смесей; это значение почти совпадает с тем, которое мы нашли при этерификации этилового и метилового спиртов азотной кислотой.

б) В то же время совпадение значений X/n независимо от степени нитрования, которое менялось от 1,36 до 2,7, показывает, что количество тепла, выделенное на одну этерифицированную ОН-группу, приблизительно одно и то же в пределах 7,5%.

Таблица 2

Природа и состав нитрующей ванны, г			Число этерифицированных ОН-групп	X, *кал*	Среднее значение на 1 этерифицированную ОН-группу (X/n)	Относительная ошибка измерений, %
		Сульфонитратные смеси				
A	HNO_3	60,91	2,7	5530	2050	10
	H_2SO_4	25,97				
	H_2O	15,12				
B	HNO_3	14,54	2,6	5275	2030	12
	H_2SO_4	70,71				
	H_2O	14,79				
		Ацетонитратные смеси				
A	HNO_3	50	1,36	2770	2036	7,5
	CH_3COOH	48				
	H_2O	2				
A'	HNO_3	48,5	1,60	3205	2000	7,5
	CH_3COOH	50				
	H_2O	1,5				
B	HNO_3	80	2,72	5660	2084	9
	CH_3COOH	20				

в) Наконец, примечательным является то, что количество тепла, выделенного на одну этерифицированную ОН-группу, мало по сравнению с большим количеством тепла, выделившегося в процессе реакции этерификации. В самом деле, оно достигает 17 650 *кал* для сульфонитратной смеси *B* и 13 850 *кал* для ацетонитратной смеси *B*. Таким образом, поправки на теплоты разбавления реагирующих или образовавшихся веществ в реакционной среде значительно больше, чем измеряемый эффект. Большая величина этих тепловых эффектов, которая была ранее замечена Беранже-Кальве в ее исследовании гидролиза этилацетата, наблюдалась и в данном случае.

3. Термокинетика реакции этерификации целлюлозы азотной кислотой

Скорость этерификации целлюлозы азотной кислотой была изучена Шеденом и Трибо (1944) методами химического анализа, и их работы приводят к следующему выводу.

Этерификация, по-видимому, является наложением двух реакций. Одна из них, в которой участвуют свободные ОН-группы, является очень быстрой, а другая, протекающая с участием гидроксильных групп мицелл,— намного более медленной.

Наши калориметрические измерения полностью подтверждают эти выводы.

Микрокалориметр, который мы применили, регистрирует зависимость тепловыделения от времени. Несомненно, что эти тепловые эффекты обусловлены не только собственно реакцией этерификации, но и явлениями разбавления азотной кислоты и воды в процессе реакции. Эти последние тепловые эффекты почти пропорциональны тем, которые соответствуют собственно этерификации. Поэтому кривая «тепловыделение — время», выраженная уравнением (1), характеризует также термокинетику реакции этерификации, выраженную уравнением (2) с точностью до постоянного множителя. Этот множитель, вообще говоря, меняется в зависимости от состава нитрующей смеси и равен Q/X.

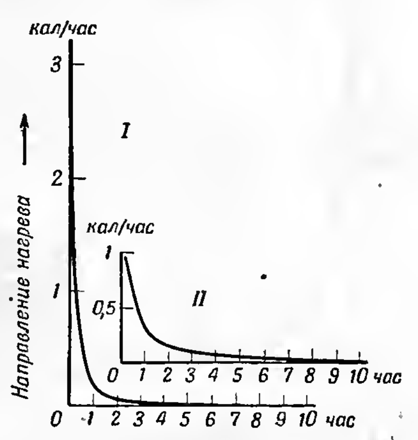


Рис. 56. Теплота этерификации целлюлозы азотной кислотой.

I — Этерификация 10,6 *мг* линтеров 5 *мл* сульфонитратной смеси состава: 60,91% HNO_3, 23,97% H_2SO_4, 15,12% H_2O. *II* — Этерификация 10,8 *мг* линтеров 5 *мл* сульфонитратной смеси состава: 14,5% HNO_3, 70,71% H_2SO_4, 14,79% H_2O.

а) **Этерификация сульфонитратными смесями.** На рис. 56 представлены две кривые, которые выражают зависимость тепловыделения (в *кал/час*) от времени. Одна из кривых относится к этерификации 10,6 *мг* клетчатки 8 *г* сульфонитратной смеси *А*, а другая — к этерификации 10,8 *мг* клетчатки 8 *г* смеси *В*. Навески клетчатки и смеси почти одинаковы в обоих случаях.

Из термокинетических кривых видно, что реакция, бурная вначале, особенно интенсивна для смеси *А* и намного слабее для смеси *В*. Общее количество выделенного тепла, так же как и число этерифицированных ОН-групп, одинаково в обоих случаях. Тепловыделение продолжается в течение почти 10 *час* после начала опыта.

Полученные калориметрические кривые хорошо согласуются с кривыми Шедена и Трибо, выражающими зависимость числа этерифицированных ОН-групп от продолжительности опыта. Они свидетельствуют о наложении быстрой реакции (этерификация свободных ОН-групп) и более медленной реакции (этерификация мицелл).

б) **Этерификация ацетонитратными смесями.** Кривые, полученные с ацетонитратными смесями, несколько отличаются от кривых, соответствующих сульфонитратным смесям.

Реакция и в этом случае бурная, но общая ее продолжительность меньше. Тепловыделение заканчивается в течение 2 *час*, тогда как с сульфонитратными смесями оно продолжается в течение 10 *час*.

Это можно объяснить следующим образом. Как показал Шеден, молекулы уксусной и азотной кислот имеют почти одинаковую форму, они плоские и занимают приблизительно одинаковый объем. Они могут проникать в мицеллы целлюлозы намного легче, чем молекулы серной кислоты, имеющие пирамидальную форму. В результате этого две фазы тепловыделения, наблюдаемые в процессе этерификации, для сульфонитратных смесей выражены более четко, чем для ацетонитратных, потому что серная кислота лишь частично участвует в этерификации мицелл, тогда как уксусная участвует полностью.

На рис. 57 приведена кривая, полученная при изучении погружения 12,6 *мг* клетчатки в 5 *мл* ацетонитратной смеси с 50% HNO_3.

Мы не стремились к количественному изучению кинетики реакции этерификации целлюлозы, но полагаем, что такое исследование возможно. Уже записанные нами кривые хорошо передают кинетику реакции и могут внести ценные дополнения к результатам, полученным методами химического анализа.

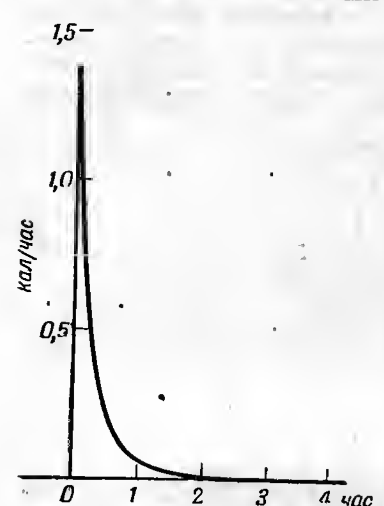


Рис. 57. Этерификация 12,6 *мг* линтеров ацетонитратной смесью с 50% HNO_3.

IV. ОМЫЛЕНИЕ АМИДОВ

Эта работа явилась темой докторской диссертации одного из авторов книги (Кальве, 1932). Она проводилась на микрокалориметрах типа Тиана, и именно это продолжительное исследование позволило хорошо узнать возможности прибора и усовершенствовать его.

Мы изучали параллельно скорости и теплоты омыления щелочью очень разбавленных растворов 10 амидов — нормального алифатического ряда от формамида до карбамида, трех хлорацетамидов и бензамида. Наша первоначальная цель состояла в том, чтобы сравнить скорости и теплоты реакций в бесконечно разбавленной среде при одинаковой температуре. Помимо интересных результатов, позволивших провести такое сравнение, мы установили, что для проведения точных термохимических измерений неполных реакций необходимо знание кинетики реакции. Действительно, в процессе термохимического измерения необходимо уметь выбрать те моменты, между которыми тепловыделение может быть измерено с максимальной точностью, что требует знания состояния реакции в любой из этих моментов. Итак, знание кинетики реакции позволяет намного увеличить точность самого калориметрического измерения.

Мы опишем здесь метод измерения теплот омыления на примере только одного ацетамида и приведем лишь основные результаты, полученные для других амидов.

1. Метод измерения теплот омыления амидов в концентрированных растворах

Реакция

$$RCONH_2 + NaOH = RCOONa + NH_3,$$

хотя и протекает медленно для большинства амидов при обычной температуре, сопровождается значительным тепловым эффектом.

Для нормальных алифатических амидов, начиная с ацетамида, необходимо работать с достаточно концентрированными растворами, чтобы получить тепловыделение, измеряемое с высокой точностью. Однако применение концентрированных растворов требует введения поправок на теплоты разбавления. Действительно, образующиеся вещества растворяются в среде, состав которой постоянно меняется в ходе реакции.

Мы применили следующий метод, который позволил теоретически точно оценить теплоту реакции.

1. В нулевой момент времени реагируют: A *г-моль* амида в виде раствора с концентрацией θ_1 (в *г-экв/л*) и S *г-моль* щелочи в виде раствора с концентрацией θ_2.

После реакции получают соль натрия, которая может удаляться в виде раствора с концентрацией θ_3, и остается раствор аммиака с концентрацией θ_4 (растворитель распределен между солью натрия и аммиаком).

Необходимо оценить теплоту X реакции

$$\underset{\text{Концентрация } \theta_1}{RCONH_2} + \underset{\text{Концентрация } \theta_2}{NaOH} = \underset{\text{Концентрация } \theta_3}{RCOONa} + \underset{\text{Концентрация } \theta_4}{NH_3} + X \text{ кал/г.}$$

2. К концу некоторого промежутка времени t_1 производят первое определение образующегося аммиака, что дает возможность судить об убыли a_1 *г-моль* амида и a_1 *г-моль* щелочи. Состояние системы к моменту времени t_1 таково:

$$\text{Состояние } t_1 \begin{cases} A - a_1 \text{ г-моль амида,} \\ S - a_1 \text{ г-моль щелочи,} \\ \quad a_1 \text{ г-моль соли натрия,} \\ \quad a_1 \text{ г-моль аммиака,} \\ \quad n \text{ г-моль воды.} \end{cases}$$

3. В момент времени t_2 производят второе определение и находят, что убыль каждого из реагирующих веществ равна a_2 *г-моль*:

$$\text{Состояние } t_2 \begin{cases} A - a_2 \text{ г-моль амида,} \\ S - a_2 \text{ г-моль щелочи,} \\ \quad a_2 \text{ г-моль соли натрия,} \\ \quad a_2 \text{ г-моль аммиака,} \\ \quad n \text{ г-моль воды.} \end{cases}$$

Между моментами времени t_1 и t_2 испытывают превращение $a_2—a_1$ *г-моль* амида. Пусть q — теплота, измеренная за это время. (Определение q и является основным термохимическим опытом.) На 1 *г-моль* превращенного амида измеренная теплота составляет

$$Q = \frac{q}{a_2 - a_1}.$$

4. Чтобы найти из этих измерений теплоту реакции X, рассмотрим следующий ряд состояний, переходных от состояний t_1 к состоянию t_2.

а) В момент времени t_1 из раствора удаляется $a_2—a_1$ *г-моль* амида в виде раствора концентрации θ_1 и $a_2—a_1$ *г-моль* щелочи в виде раствора концентрации θ_2.

Остается жидкость σ следующего состава:

$$\text{Жидкость } \sigma \begin{cases} A - a_1 - (a_2 - a_1) = A - a_2 \text{ г-моль амида,} \\ S - a_1 - (a_2 - a_1) = S - a_2 \text{ г-моль щелочи,} \\ \qquad a_1 \text{ г-моль соли натрия,} \\ \qquad a_1 \text{ г-моль аммиака,} \\ \qquad n' \text{ г-моль воды.} \end{cases}$$

Переход к этому состоянию сопровождается тепловым эффектом $-q$, или на 1 *г-моль*:

$$-Q_1 = \frac{-q_1}{a_2 - a_1},$$

где q_1 — теплота одновременного разбавления $a_2 - a_1$ *г-моль* амида в виде раствора концентрации θ_1 и $a_2 - a_1$ *г-моль* щелочи в виде раствора концентрации θ_2. Измерение q_1 не составляет труда. В камере, содержащей жидкость σ, одновременно разбивают обе трубки с растворами амида и щелочи и измеряют выделившуюся теплоту. Применения «баллистического» метода часто вполне достаточно.

б) Происходящая затем фиктивно реакция (1) с $(a_2 - a_1)$ *г-моль* реагирующих веществ, удаленных из раствора, сопровождается тепловым эффектом X *кал*.

в) Затем одновременно разбавляют в жидкости σ образовавшиеся растворы $(a_2 - a_1)$ *г-моль* ацетата натрия и аммиака. Выделяется q_2 *кал*, или на 1 *г-моль*:

$$Q_2 = \frac{q_2}{a_2 - a_1}.$$

Таким образом, переходят к состоянию t_2.

Из уравнения

$$Q = -Q_1 + X + Q_2$$

находят X.

5. Способ практического получения жидкости σ. В нулевой момент времени в камере смешивают $A - a_2 + a_1$ *г-моль* амида в виде раствора концентрации θ_1 с $S - a_2 + a_1$ *г-моль* щелочи в виде раствора концентрации θ_2.

Через некоторое время t_2, когда прореагирует a_1 *г-моль* амида и щелочи, образуется жидкость σ.

Определение t_2. Ко времени t_2 доля омыленного амида составляет $\frac{a_1}{A - a_2 + a_1}$. Кривая (или алгебраическое соотношение), выражающая долю омыленного амида в зависимости от времени, позволяет найти t_2.

2. *Пример измерений: определение теплоты омыления ацетамида щелочью при 17°*

Приведем лишь некоторые выдержки из работы Кальве:

Первая изученная реакция

Сначала измерили тепловой эффект реакции

$$\underset{\text{3 н. раствор}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{1 н. раствор}}{NaOH} = \underset{\substack{\text{Кристаллы}\\(CH_3COONa \cdot 3H_2O)}}{CH_3COONa} + \underset{\substack{\text{0,8037 н.}\\\text{раствор}}}{NH_3} + X_1 \text{ кал.}$$

а) **Основной термохимический опыт.** В камеру вводят точно 0,005 *г-моль* щелочи в виде 1 н. раствора (т. е. около 5 *мл*) и трубку с оттянутым кончиком, содержащую точно 0,005 *г-моль* ацетамида в виде 3 н. раствора (т. е. около 1,66 *мл*). Эти количества отвешиваются с точностью до 10^{-6} *г*. На рис. 49 изображен применявшийся прибор.

Камеру оставляют в калориметре до установления постоянного экспериментального нуля (около одного дня). В момент, выбранный для начала

калориметрического опыта, отламывают кончик капилляра и перемешивают жидкость, пропуская воздух.

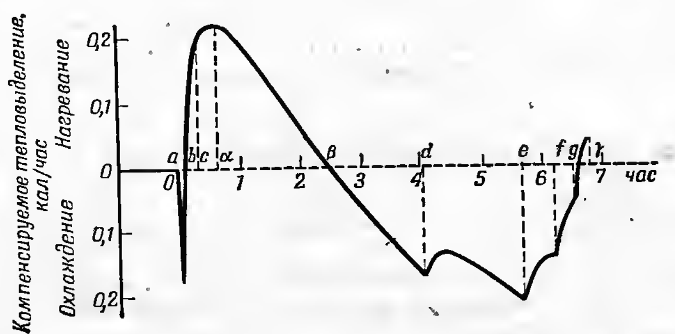


Рис. 58. Омыление 0,005 *г-моль* ацетамида щелочью (0,005 *г-моль*). Компенсация эффектом Пельтье.

Кривая, записанная фотографически (рис. 58), показывает различные фазы эксперимента:

a,b) Охлаждение, вызванное разбавлением раствора щелочи и началом реакции омыления.

c) Начало компенсации эффектом Пельтье. Пропускают ток в 2,771 *ма* в термобатарею из 42 пар.

d, e, f,g) Изменения тока компенсации в термобатарее:

В	момент	*d*	$i = 2{,}533$ *ма*
»	»	*e*	$i = 2{,}215$ »
»	»	*f*	$i = 1{,}896$ »
»	»	*g*	$i = 1{,}581$ »

α, β, γ — моменты, в которые было определено процентное содержание омыленного амида.

Компенсированная теплота.— Количество тепла q, компенсированного за время t, в течение которого ток i проходил через батарею из 42 термопар, выражается соотношением

$$q = 0{,}4981 i\left(1 - \frac{i}{88}\right) t.$$

Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Участок кривой	Продолжительность компенсации, *час*	Сила тока компенсации, *ма*	*q, кал*
αd	3,457	2,771	4,620
de	1,633	2,533	2,0015
ef	0,535	2,215	0,5755
fg	0,308	1,896	0,285
gγ	0,240	1,581	0,187
	Общее количество компенсированной теплоты		7,669

Определение 1. Между моментами времени $\alpha = 0{,}65$ *час* и $\gamma = 6{,}82$ *час*.

Количество компенсированного тепла	7,669 *кал*
Поправка на площадь	—0,294 »
Поправка на теплоемкость	—0,060 »
Сумма	7,315 *кал*

Процент омыления τ в моменты времени α и γ был вычислен по уравнению

$$\frac{\tau}{100-\tau} = Akt, \qquad (1)$$

где A — исходная концентрация амида и щелочи, равная 0,756 n, k — константа скорости омыления, равная 0,0690 при 16,96° (температура опыта). Эта константа была очень тщательно определена серией анализов, выполненных в моменты времени, близкие α и γ (см. далее примечание); t — продолжительность омыления в часах.

Степень омыления в момент α . . . . 3,29%.
Степень омыления в момент γ . . . . 26,33%.
Количество амида, омыленного между моментами времени α и γ:

$$\frac{26{,}33-3{,}29}{100} \cdot \frac{1}{200} = 0{,}001152 \text{ г-моль}.$$

В пересчете на 1 *г-моль* количество выделенного тепла равно $Q = 7{,}315 : 0{,}001152 = 6349$ *кал*.

Найденные при различных измерениях значения k отличаются друг от друга не более чем на 0,5%. Среднее значение $k_{17°} = 0{,}0692$ с точностью до 0,3% (табл. 4).

Таблица 4

Продолжительность омыления, *час*	Доля омыленного амида τ, %	k, рассчитанная по уравнению $\frac{\tau}{100-\tau} = 0{,}756\ kt$
3,02	13,65	0,0693
4,11	12,73	0,0692
7,43	27,99	0,0693

Примечание. Процентное содержание омыленного амида измеряют в промежутке времени от 0,6 до 48 *час*, считая от начала опыта.

Определение 2. Аналогичный расчет, относящийся к промежутку времени от β до γ, дает:

Компенсированная теплота	6,646 *кал*
Поправка на площадь	—0,512 »
Поправка на теплоемкость	0,000 »
Выделившаяся теплота	5,134 »
Степень омыления в момент времени β . . .	10,18%

Количество амида, омыленного между моментами времени β и γ:

$$\frac{16{,}15}{100} \cdot \frac{1}{200} = 0{,}000807 \text{ г-моль}.$$

Тепловой эффект реакции в пересчете на 1 *г-моль* омыленного амида

$$Q = \frac{5,134}{0,000807} = 6356 \text{ кал.}$$

Среднее значение Q равно 6352 *кал* (обе найденные величины отличаются лишь на 0,1%).

Четвертую серию измерений проводили в двух различных калориметрах.

Найдено:

Первый калориметр . . . . . $\begin{cases} 6350 \\ 6400 \end{cases}$ среднее 6375 *кал*

Второй калориметр . . . . . $\begin{cases} 6352 \\ 6360 \end{cases}$ среднее 6356 *кал*

Последние два определения проведены особенно тщательно.

Мы приняли для Q значение $6,36 \cdot 10^3$ *кал*, которое отличается от найденных крайних значений лишь на $^1/_{150}$ (точность 0,5%).

б) **Теплота разбавления реагирующих веществ.** Рассмотрим для примера измерение, проведенное в промежутке времени от β до γ, в течение которого омыляется a_2—a_1 = 0,000807 *г-моль* ацетамида.

Для получения жидкости σ смешивают, как было указано выше, A — (a_2—a_1) *г-моль* ацетамида и щелочи, или 100—16,15 = 83,85% первоначальных количеств, и выжидают некоторое время t_3, достаточное для омыления a_1 *г-моль* амида. Из соотношения (1) следует, что a_1 равно 10,18% от первоначального количества при t = 2,65 *час*. В момент t_3 в камере калориметра одновременно разбивают оттянутые кончики двух трубок, содержащих одна — ацетамид, а другая — щелочь, и регистрируют отклонение гальванометра. Из анализа записанной при этом кривой делают вывод о количестве тепла, выделившегося при разбавлении.

Полученный тепловой эффект весьма мал и находится на пределе чувствительности калориметрического прибора (около 0,02%). Таким образом, мы смогли оценить Q_1 в 25 *кал* приблизительно с точностью 20%.

Для таких измерений достаточно применить калориметр как баллистический.

в) **Теплота разбавления образующихся веществ.** Жидкость приготавливают следующим образом: в момент времени t_3 растворяют a_2— a_1= = 0,000807 *г-моль* кристаллического ацетата натрия и одновременно разбавляют эквивалентное количество аммиака (эти вещества сначала находятся в трубках с оттянутыми кончиками, помещенных в камеру).

Концентрация аммиака рассчитывалась так, чтобы количество воды, вводимое в жидкость σ, было таким же, как и в первом опыте по определению теплоты разбавления (находят θ_4 = 0,8037 н.).

Теплота разбавления отрицательна и в значительной части должна быть компенсирована эффектом Джоуля.

Полученные результаты хорошо совпадают. Среднее значение величины $Q_2 = 4,87 \cdot 10^3$ *кал*. Калориметрические измерения проводились с точностью порядка 0,2—0,3%. Полагая, что ошибка при анализе и взвешивании ацетата натрия равна 0,2%, можно считать, что данная величина определена с точностью до 0,5%.

г) **Значение X_1.** Так как $Q = -Q_1 + X_1 + Q_2$, или $6360 = 25 + X_1 - 4870$, то

$$X_1 = 11,20 \cdot 10^3 \text{ кал.}$$

Поскольку это число является суммой положительных значений, определенных с точностью приблизительно 0,5% (ошибка при определении Q_1 незначительна по сравнению с ошибкой определений Q_2 и Q), то X_1 оценивается с точностью 0,5%.

Вторая изученная реакция

$$CH_3CONH_2 + NaOH = CH_3COONa + NH_3 + X_2\ кал.$$

(Каждое реагирующее вещество растворено в 200 грамм-молях H_2O)

а) **Определение X_2.** Чтобы перейти от предыдущей реакции к только что написанной, достаточно произвести разбавление каждого моля реагирующих или образующихся веществ в 200 грамм-молях воды.

Примем следующее обозначение:

a — молярная теплота разбавления ацетамида при переходе от 3 н. раствора к раствору, содержащему 1 *г-моль* ацетамида в 200 *г-моль* воды (концентрация 0,277 н.);

s — молярная теплота разбавления щелочи при переходе от 1 н. раствора к раствору, содержащему 1 *г-моль* щелочи в 200 *г-моль* воды;

a' — молярная теплота растворения кристаллического ацетата натрия при переходе к раствору, содержащему 1 *г-моль* безводного ацетата натрия в 200 *г-моль* воды;

s' — молярная теплота разбавления аммиака при переходе от раствора 0,8037 н. к раствору, содержащему 1 *г-моль* аммиака в 200 *г-моль* воды.

Искомую величину находим из соотношения

$$X_2 = -a - s + X_1 + a' + s'.$$

б) **Измерение a, s, s'.** Измерение теплот разбавления a, s и s' производилось без компенсации; микрокалориметр использовался как «баллистик». Максимальное отклонение зайчика гальванометра (достигаемое приблизительно в течение 3 *мин*) сравнивали с отклонением, которое получают, вводя в калориметр известное количество джоулева тепла в течение 1 *мин*.

Полученные результаты таковы.

Теплота разбавления ацетамида:
среднее значение $a = +42$ *кал* с точностью 5%.
Теплота разбавления щелочи:
среднее значение $s = -105$ *кал* с точностью 5%.
Теплота разбавления аммиака:
среднее значение $s' = +12$ *кал* с точностью 10%.

Это очень маленькие величины. Они находятся на пределе чувствительности калориметра.

в) **Измерение теплоты растворения (a') $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.** Это измерение было осуществлено растворением 0,001 *г-моль* кристаллического ацетата натрия в 3,54 *г* воды. Отрицательный тепловой эффект растворения довольно значителен, и его приходится компенсировать джоулевым теплом.

Среднее из полученных результатов:

$$2a' = -4{,}72 \cdot 10^3\ кал.$$

Как и при измерении Q_3 точность составляет 0,5%.

г) **Величина X_2.** Подставляя найденные значения в записанное выше уравнение, получаем

$$X_2 = -42 + 105 + 11\,200 + 12 - 4720 = 6555 \text{ кал},$$

или

$$X_2 = 6{,}55 \cdot 10^3 \text{ кал}.$$

Каждое из слагаемых здесь определено с точностью 0,5%. Сумма абсолютных значений этих слагаемых равна 16 000 *кал*, а сумма абсолютных ошибок равна 80 *кал*. Следовательно, относительная ошибка определения X_2 составляет 1,2%.

Третья изученная реакция

$$\underset{\text{Твердый}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{Твердый}}{NaOH} + \underset{\text{Жидкая}}{3H_2O} = \underset{\text{Твердый кристаллический}}{CH_3COONa \cdot 3H_2O} + \underset{\text{Газ}}{NH_3} + X_3 \text{ кал}.$$

Чтобы получить X_3 из предыдущего значения X_2, необходимо знать:
теплоту растворения ацетамида;
теплоту растворения щелочи;
теплоту растворения кристаллического ацетата натрия;
теплоту растворения газообразного аммиака.

а) **Теплота растворения ацетамида.** Теплота растворения ацетамида отрицательна и компенсируется эффектом Джоуля. Среднее из найденных значений равно

$$-2{,}05 \cdot 10^3 \text{ кал (с точностью 2\%)}.$$

б) **Теплота растворения едкого натра.** Были использованы измерения Бертло и Форкранда.

Согласно Бертло (1875), она равна 9780 *кал* при 10,5° и, по Форкранду (1901), равна 10 305 *кал* при 21,5°. Интерполяцией находим для 17° значение 10 090 *кал*.

в) **Теплота растворения газообразного аммиака.** Эта величина известна из данных Вревского и Заварицкого (1923), которые измерили теплоту растворения при 3 и 19,9°. Интерполяция их данных к 17° показывает, что тепловой эффект образования 0,8037 н. раствора равен 8360 *кал*, или с учетом теплоты разбавления в 200 *моль* воды 8370 *кал*.

г) **Величина X_3.**

$$X_3 = -2050 + 10\,090 + 6550 + 4720 - 8370 = 10\,940 \text{ кал},$$

или

$$X_3 = 10{,}9 \cdot 10^3 \text{ кал}.$$

Если принято, что измерения Бертло и Форкранда, а также Вревского и Заварицкого сделаны с точностью до 1%, то сумма абсолютных значений ошибок будет равна 300 *кал*, что составляет приблизительно 3% от значения X_3.

Четвертая изученная реакция

Необходимо определить теплоту гидролиза ацетамида.

$$\underset{\text{Раствор в 200 г-моль воды}}{CH_3CONH_2} + H_2O = \underset{\text{Раствор в 200 г-моль воды}}{CH_3COONH_4} + X_{\text{гидр}} \text{ кал}.$$

Эту реакцию можно рассматривать как результат двух следующих:

$$CH_3CONH_2 + NaOH = CH_3COONa + NH_3 + X_2 \textit{ кал}, \quad (1)$$

$$CH_3COONa + NH_3 + H_2O = CH_3COONH_4 + NaOH + X_4 \textit{ кал}. \quad (2)$$

Предполагается, что в данном случае один моль каждого вещества растворен в 200 *г-моль* воды.

Имеем

$$X_{\text{гидр}} = X_2 + X_4.$$

а) **Определение X_4**. Пусть q — теплота, выделяющаяся при смешении эквимолярных количеств растворов ацетата натрия и аммиака. Такая же смесь может быть получена из растворов ацетата аммония и едкого натра (все вещества первоначально растворены в воде из расчета 1 *г-моль* на 200 *г-моль* воды). Примем, что q' — выделенная теплота.

Величины q и q' измеряем. Пользуемся соотношением

$$X_4 = q - q'.$$

Для q было найдено очень маленькое значение, равное 330 *кал* (точность 10%), а для q', напротив, большое — 1264 *кал* (усредненное значение).

Измерения проводились с компенсацией выделившегося тепла эффектом Пельтье (точность 1—1,5%).

$$X_4 = -1{,}23 \cdot 10^3 \textit{ кал (точность 5\%)}.$$

б) **Величина $X_{\text{гидр}}$**.

$$X_{\text{гидр}} = 6550 - 1230 = 5{,}3 \cdot 10^3 \textit{ кал}.$$

Так как сумма абсолютных ошибок при измерении q и q' равна $80 + 18 = 98$ *кал*, то относительная ошибка измерения $X_{\text{гидр}}$ составляет $98 : 5300 = 0{,}02$, т. е. 2%.

Реакция между твердыми веществами

Предыдущее значение теплоты гидролиза ацетамида можно получить, рассматривая все вещества в твердом состоянии.

а) CH_3CONH_2 (Кристаллический) $+$ H_2O (Жидкая) $=$ CH_3COONH_4 (Кристаллический) $+ \gamma_{\text{гидр}}$ *кал*.

Используем соотношение

$$\gamma_{\text{гидр}} = (\text{Теплота растворения } CH_3CONH_2) + X_{\text{гидр}} - (\text{Теплота растворения } CH_3COONH_4).$$

Теплота растворения CH_3COONH_4 была определена Бертло. Она равна 250 *кал/моль*. Тогда

$$\gamma_{\text{гидр}} = -2050 + 5300 - 250 = 3{,}0 \cdot 10^3 \textit{ кал}.$$

б) Из предыдущего следует

CH_3CONH_2 (Кристаллический) $+$ H_2O (Твердая) $= CH_3COONH_4$ (Твердый) $+ 1{,}6 \cdot 10^3$ *кал*.

Последнее значение хорошо совпадает с величиной ($1{,}4 \cdot 10^3$ *кал*), полученной Бертло (1898).

Необходимо отметить, что обычный в органической химии метод оценки термохимических данных, основанный на теплотах сгорания, дает различные результаты для теплоты гидролиза ацетамида в зависимости от того, берут ли для теплоты сгорания этого вещества значение, указанное Бертло и Фогом (1890), т. е. $288 \cdot 10^3$ *кал*, или значение, предложенное Стоманом (1895), которое составляет лишь $282{,}7 \cdot 10^3$ *кал*. Расхождение этих значений больше измеряемой величины теплоты гидролиза.

Теплота гидролиза амидов нормального ряда, бензамида и хлорацетамидов. Мы провели исследования десяти амидов, подобные только что описанным для гидролиза ацетамида. Результаты наших термохимических опытов, проведенных при 17°, сведены в табл. 5 и 6. Мы измерили также константы скорости при 17° и температурные коэффициенты скорости реакции.

Все результаты довольно хорошо выражаются соотношениями

$$\lg k_{17} = 1{,}005 \cdot 10^{-3} (X_2 - 7600),$$

$$\lg c = 0{,}476 \cdot 10^{-4} (15\,200 - X_2),$$

где X_2— теплота омыления амидов, 1 *моль* каждого из которых растворен в 200 *г-моль* воды.

Дана интерпретация этих результатов.

Примечание. Мы всегда стремились обратить внимание читателя на необходимость учитывать теплоты разбавления в реакционной среде реагирующих и образующихся веществ и с этой целью детально описали на конкретном примере методику эксперимента.

V. МЕРСЕРИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧЬЮ (КАЛЬВЕ, 1948, в)

В эту работу входят четыре части:

1. Микрокалориметрическое исследование фиксации щелочи на целлюлозе (природные и мерсеризованные линтеры, вискоза), погруженной в растворы щелочи.
2. Измерение теплоты мерсеризации.
3. Калориметрическое исследование обратимости процесса мерсеризации.
4. Интерферометрическое исследование процесса мерсеризации, которое подтверждает выводы наших калориметрических опытов и показывает в то же время необратимость процесса мерсеризации; существование комплекса (мерсеризованный хлопок — щелочь), полностью диссоциированного при температуре около 40° или в контакте с очень разбавленными растворами щелочи.

Мы рассмотрим только две первые части этой работы.

1. Теплота, выделяющаяся при погружении хлопка в растворы щелочи

Использованная аппаратура. Мы употребляли две калориметрические установки, которые дали одинаковые результаты.

1) Прибор изображен на рис. 50. В камеру калориметра помещают 5 *мл* раствора щелочи и маленькую, открытую сверху трубку, наполненную ртутью. В ртуть предварительно погружен хлопок, находящийся в сетчатой корзине из никелевой проволоки. Корзина удерживается в рту-

Таблица 5

Теплота (в *кал*), выделившаяся при реакции

$$\underset{\text{Конц. } A}{RCONH_2} + \underset{\text{Конц. } S}{NaOH} = \underset{\text{Конц. } A'}{RCOONa} + \underset{\text{Конц. } S'}{NH_3} + X_1 \text{ кал}$$

Амид	Концентрация, *г-экв/л*						Константа скорости k_{17}	Теплота, выделившаяся в основном термохимическом опыте, Q	Поправки на теплоты разведений		$X_1=Q+$ $+Q_1-Q_2$
	каждого вещества в отдельности				в смеси						
	A	S	A'	S'	с амидом C_a	со щелочью C_s			реагирующих веществ Q_1	образующихся веществ $-Q_2$	
Формамид	0,277	0,277	0,277	0,277	0,1385	0,1385	4,45	6 730			6 730
Ацетамид	3,00	1,00	Кристаллическое $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	0,8037	1,333	1,333	0,0692	6 360	—25	—4870	11 200
Пропионамид . .	1,50	1,00	1,00	1,50	0,600	0,600	0,0669	6 420	—5	—70	6 485
н-Бутиламид . . .	1,50	3,00	1,436	3,305	1,00	1,00	0,0237	6 125	—272	+125	5 728
н-Валерамид . .	0,75	2,584	0,75	2,584	0,574	0,574	0,0239	5 870	—205	+285	5 385
н-Капронамид . .	0,02722	2,584	0,02722	2,584	0,02177	0,5068	0,0237	5 600	—145	+40	5 415
Бензамид	0,0800	2,584	0,0800	2,584	0,0600	0,888	0,0365	5 720	—110	+40	5 650
Монохлорацетамид	0,458	0,277	0,458	0,277	0,0229	0,1374	23,2	9 000			9 000
Дихлорацетамид	0,448	0,277	0.448	0,277	0,0112	0,0112	335	10 100			10 000
Трихлорацетамид	0,0320	0,277	0,0320	0,277	0,0287	0,0287	1110	10 700			10 700

Таблица 6

Амиды	Теплота (в *кал*), выделяющаяся при реакции $RCONH_2 + NaOH = RCOONa + NH_3 + X_2$ *кал* (раствор в 200 *г-моль* H_2O) $X_2 = -a - s + X_1 + a' + s'$					Теплота (в *кал*), выделяющаяся при реакции $RCOONa + NH_3 + H_2O = RCOONH_4 + NaOH + X_4$ *кал* (раствор в 200 *г-моль* H_2O)			Теплота гидролиза $X_{гидр.} = X_2 + X_4$
	Теплоты разведений				X_2	Теплота смешения $RCOONa + NH_3$ q	Теплота смешения $RCOONH_4 + NaOH$ q'	$X_4 = q - q'$	
	амидов a	щелочи s	Na-солей a'	аммиака s'					
Формамид	—	—	—	—	6 730	15	1450	−1435	5300
Ацетамид	42	−105	−4720	+12	6 550	33	1264	−1230	5300
Пропионамид	85	−105	+95	+20	6 620	34	1420	−1385	5235
н-Бутиламид	207	−200	+59	+56	5 836	24	1344	−1320	4500
н-Валерамид	193	−190	+232	+38	5 652	—	—	−1300 (Бертло)	4350
н-Капронамид	—	−190	—	+38	5 643	—	—	—	—
Бензамид	—	−190	—	+38	5 880	—	—	−1300 (Бертло)	4580
Монохлорацетамид	—	—	—	—	9 000	—	—	—	—
Дихлорацетамид	—	—	—	—	10 100	—	—	—	—
Трихлорацетамид	—	—	—	—	10 700	—	—	—	—

ти длинным стеклянным стержнем. Для начала опыта достаточно удалить стержень, чтобы ввести корзиночку с хлопком в раствор щелочи.

2) Хлопок располагают вокруг маленького стеклянного стержня, помещенного в трубку, нижнее отверстие которой закрыто притертой пробкой. Пробка вне калориметра прикреплена к длинному стеклянному стержню. При извлечении стержня хлопок падает в щелочной раствор. Этот прибор аналогичен тому, который мы уже использовали при изучении этерификации хлопка азотной кислотой.

Количество употреблявшегося хлопка (10—20 *мг* в каждом опыте) было всегда значительно меньшим по сравнению с количеством щелочи (5 *мл* раствора). Отсюда следует, что концентрация щелочи оставалась почти постоянной в процессе погружения хлопка.

Форма записанных кривых тепловыделение — время. Процесс экзотермичен, протекает с большой скоростью, и заметный тепловой эффект исчезает приблизительно через 2 *час*.

Здесь имеют место три накладывающихся друг на друга процесса: на хлопке одновременно фиксируются вода и щелочь и в то же время часть щелочи удаляется из раствора. Отсюда три одновременных тепловых эффекта:

1. Теплота гидратации хлопка.
2. Теплота образования комплекса хлопок — щелочь.
3. Теплота разбавления раствора щелочи.

1. Гидратация хлопка. Этот процесс тщательно изучался Германсом (1946), который указал на трудности, связанные с получением абсолютно сухого хлопка. Он предложил проводить сушку хлопка при 110° в токе сухого азота или в вакууме 10—15 *мм рт. ст.* над P_2O_5. При выдерживании хлопка при комнатной температуре в вакууме над P_2O_5 остается 0,5% влаги даже после трехмесячной сушки.

Мы не стремились в наших опытах применять сухой хлопок, так как полностью обезводить хлопок — задача трудная и работа с сухим хлопком (взвешивание, помещение в камеру калориметра) практически невозможна без того, чтобы он несколько не увлажнился.

Поэтому мы применяли хлопок, содержавший некоторое количество воды; манипуляции с ним на воздухе (продолжительностью порядка 2 *мин*) не влекут за собой изменения процентного содержания воды. После двухдневного выдерживания хлопка в вакууме при 15 *мм рт. ст.* и 17° над P_2O_5 мы установили, что в нем содержится 3,5% влаги. Теплота смачивания чистой водой в этом случае оказалась равной 3 *кал*.

Нижеприведенные результаты относятся, таким образом, к теплоте погружения натурального хлопка с 3,5% влаги в растворы щелочи. При вычислении теплот погружения сухого хлопка надо прибавить к результатам, полученным нами для теплот погружения хлопка в растворы щелочи, около 6 *кал* (согласно данным Германса).

2. Теплота погружения натурального хлопка с 3,5% влажности в растворы щелочи при 17° (N в моль/л, q в кал)

N	0,000	0,0945	0,468	0,860	0,945
q	3,0	3,07	3,1	4,95	6,0
N	1,223	1,777	3,938	4,265	5,25
q	6,35	7,72	19,8	23,0	23,2
N	5,55	5,726	6,224	6,786	7,054
q	25,0	26,2	26,4	26,5	28,2
N	7,67	9,452	12,44		
q	30,0	37,0	59,0		

3. Теплота погружения рами с 3,5% влажности в растворы щелочи при 17°

N	0,387	1,223	4,265	6,786
q	5,8	9,42	18,6	28,5

4. Теплота погружения вискозы с 3,5% влажности в растворы щелочи при 17°

Вискоза В				
N . . .	0,387	1,223	4,265	6,786
q	9,5	11,2	21,2	29
Вискоза С				
N . . .	0,387	1,223	4,265	6,786
q	10,3	12,4	21,7	31,5
Вискоза D				
N . . .	0,387	1,223	6,786	
q	7,2	18,6	28	

Выводы. *1. Натуральная немерсеризованная целлюлоза (линтеры).* Кривая *I* на рис. 59, выражающая количество тепла Q, выделившегося при погружении натуральной целлюлозы с 3,5% влаги в растворы щелочи с молярной концентрацией N, имеет следующие особенности:

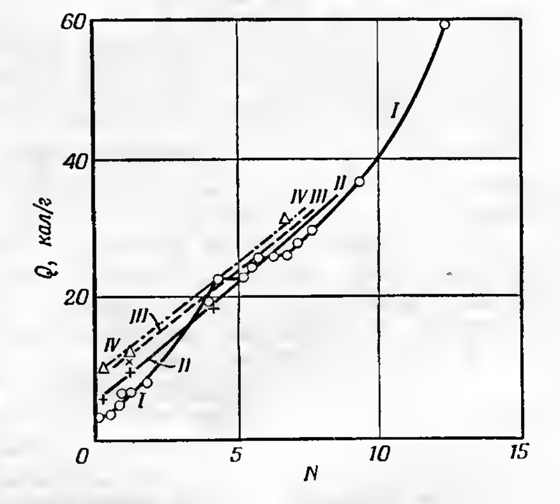


Рис. 59. Кривые, выражающие теплоту Q, выделяющуюся при погружении 1 *г* целлюлозы (влажность 3,5%) в растворы щелочи, имеющие концентрацию N *г-моль/л*.

I — натуральный хлопок (линтеры); *II* — мерсеризованные рами; *III* — вискоза В; *IV* — вискоза С.

а) Она не проходит через начала координат. При погружении хлопка влажностью 3,5% в чистую воду выделяется малое количество тепла (3 *кал* на 1 *г* хлопка). Это количество тепла остается таким же при погружении хлопка в разбавленные растворы щелочи (приблизительно до 0,5 N). Тепловой эффект на 1 *г* хлопка увеличивается лишь от 3,0 до 3,1 *кал* при увеличении концентрации щелочи от 0 до 0,47 N. По-видимому, фиксация щелочи на хлопке ничтожно мала вплоть до концентрации 0,5 N.

б) Кривая затем почти линейна вплоть до концентрации около 4 N.

в) Она имеет две площадки: первая заключена приблизительно между $N = 4{,}3$ и $N = 5{,}3$ и соответствует $Q = 23$ *кал/г*; вторая — приблизительно между $N = 5{,}7$ и $N = 6{,}8$ и соответствует $Q = 26{,}4$ *кал/г*.

г) начиная с $N = 6{,}8$ функция $Q = f(N)$ возрастает и значение dQ/dN изменяется так, что при N, приблизительно равном 10, наклон кривой становится таким же, как и в точке при $N = 4$.

2. Натуральная мерсеризованная целлюлоза (линтеры). Предыдущий образец целлюлозы, мерсеризованной 18%-ной щелочью, дает почти линейную кривую $Q = f(N)$. В этом случае не обнаруживается площадок, наблюдаемых для немерсеризованной целлюлозы.

При очень слабых концентрациях щелочи значение Q больше, чем соответствующее значение для немерсеризованной целлюлозы.

3. Вискоза. Те же замечания справедливы и для вискозы. Изменение $Q = f(N)$ почти линейно и характеризуется кривой, параллельной предыдущей, полученной для натуральной мерсеризованной целлюлозы. Соответствующие значения Q немного больше. При тех же N значения Q для вискозы С выше, чем для вискозы В.

Интерпретация площадок кривой $Q = f(N)$, наблюдаемых для натуральной немерсеризованной целлюлозы. Целлюлоза абсорбирует щелочь пропорционально ее концентрации, и эта абсорбция сопровождается экзотермическим эффектом. Мерсеризация происходит при значениях N, соответствующих площадкам. Экзотермическое явление абсорбции компенсируется эндотермическим явлением превращения.

2. *Теплота мерсеризации*

Известно, что переход от обычной целлюлозы к мерсеризованной происходит через образование промежуточных продуктов присоединения или замещения (под действием щелочи, азотной кислоты, концентрированной хлорной кислоты). Обычно целлюлозу обрабатывают 17,5%-ным раствором щелочи, чтобы получить комплекс щелочь — целлюлоза состава, близкого к $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$; затем это соединение разрушают водой. Данный классический метод мы и применили для мерсеризации изучаемого образца хлопка.

Сравним теплоты погружения в 17,5%-ный раствор щелочи образцов обычной и мерсеризованной целлюлозы. В первом случае имеет место и мерсеризация и образование комплекса щелочь — целлюлоза.

Во втором случае мы имеем дело только с образованием комплекса. Разность между двумя теплотами, выделяющимися при погружении, представляет собой теплоту мерсеризации. В каждом случае мы пользовались образцами хлопка с одинаковой влажностью (3,5%).

Получены следующие результаты:

обыкновенная целлюлоза — теплота погружения в 5,262 н. щелочь равна 23,4 *кал* на 1 *г* целлюлозы;

мерсеризованная целлюлоза — теплота погружения в 5,262 н. щелочь равна 27,2 *кал* на 1 *г* целлюлозы.

Таким образом, теплота мерсеризации составляет примерно 3,8 *кал* на 1 *г* целлюлозы.

Мерсеризация — процесс эндотермический. Устойчивой разновидностью является обыкновенная целлюлоза. Чтобы произошло превращение обычной целлюлозы в мерсеризованную, необходима дополнительная энергия, выделяющаяся при образовании комплекса щелочь—целлюлоза.

VI. ВЫВОДЫ

Вышеприведенные примеры указывают путь расчета изменения энтальпии системы в данной химической реакции.

1. Если прямое измерение внутри калориметра невозможно, надо заменить реакцию серией доступных исследованию процессов, откуда на основании принципа начальных и конечных состояний можно найти искомую величину.

2. При термохимических измерениях надо учитывать теплоты разбавления (или смачивания) в реакционной среде исходных или образующихся веществ. Это влечет за собой дополнительные измерения, которые часто могут быть проведены при помощи калориметра, работающего в баллистическом режиме.

Если имеют дело с неполными реакциями, как при большинстве медленных реакций в органической химии, задача усложняется постоянным изменением реакционной среды в процессе реакции. В этом случае очень важно знать кинетику реакции. Мы решили поставленную задачу и показали на разобранных примерах, как надо применять изложенный нами общий метод.

Наконец, можно точно измерять в микрокалориметре большое число энтальпий реакций, а зная их, можно получить энтальпии образования. Эти определения, дополненные рядом фундаментальных измерений в калориметрической бомбе, позволят составить точные термохимические таблицы теплот образования всех веществ.

Подобные таблицы очень важны для химиков, так как они позволяют, зная энтропии и вычислив изменение свободной энергии, судить о том, возможна реакция или нет, при какой температуре она может протекать, рассчитать константы равновесия и т. д.

Как уже указывалось, мы считаем, что целесообразно соединить лаборатории классической калориметрии, занимающиеся очень точными измерениями с помощью калориметрической бомбы, и лаборатории, специализирующиеся на прямых термохимических измерениях, особенно лаборатории, оснащенные специальными калориметрами, предназначенными для изучения медленных процессов.

ГЛАВА

V

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНАТА НАТРИЯ

Э. Кальве, О. Тибон

Авторы изучили в микрокалориметре «разложение» растворов алюмината натрия (процесс Байера). Они записали различные фазы этого процесса при его самопроизвольном протекании и в том случае, когда процесс вызывается различными по природе кристаллическими затравками или специально приготовленными гелями. Они выяснили наилучшие условия разложения и установили значительную активность аморфных гелей.

Затем авторы изучили в микрокалориметре растворение различных гелей окиси алюминия, причем сначала в каустической соде, а потом в карбонате натрия, и наблюдали, что в последнем случае образуется нерастворимый двойной карбонат алюминия и натрия, чему благоприятствует присутствие бикарбоната натрия.

Наконец, они произвели калориметрическое исследование гидратации окислов алюминия, активированных в различных условиях.

I. АЛЮМИНАТ НАТРИЯ. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БАЙЕРА

Общие сведения. Известно, что получение окиси алюминия из бокситов по схеме Байера состоит из следующих двух операций:

а) обработки в автоклаве минералов концентрированным раствором каустической соды с целью растворить окись алюминия, оставив нерастворенными окислы железа, титана и кремния, сопутствующие окиси алюминия;

б) разложения после соответствующего разбавления полученного таким образом раствора алюмината натрия; это разложение является неполным и приводит к выделению чистого гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Цикличность процесса обеспечивается повторным применением (после упаривания) разлагающих щелоков для обработки в автоклаве новых порций бокситов.

Нетрудно видеть, что растворы алюмината натрия играют значительную роль в процессе Байера, поскольку именно они извлекают окись

алюминия из минералов, а затем она выделяется в чистом виде в процессе разложения. Химическая природа этих растворов пока еще не выяснена достоверно, несмотря на многочисленные работы, посвященные этому вопросу: Нойес, Уитни (1894); Каррара, Верспиняни (1900); Ханш (1902); Хильдэбранд (1913); Маин, Ингрем, Стьюарт (1913); Блюм (1913), Сладе, Полак (1914); Гейровский (1920); Фрикке (1920, 1922); Кольшуттер (1923); Герасименко (1925); Моанлал, Дар (1928); Прасад, Мета, Йоши (1930); Бринцингер (1934); Искольдский (1937) и т. д. Некоторые авторы, подобно Гейровскому, допускают существование анионов аквоалюминиевой кислоты $Al(OH)_4H$, тогда как другие, например Фрикке, полагают, что по крайней мере часть окиси алюминия находится в коллоидном растворе.

Кальве, Тибон, Майар, Буавинэ (1950) удалось показать с помощью интерферометрического метода исследования вертикальной диффузии растворенных веществ, что алюмонатриевые растворы с концентрацией от 4 до 5 н. (а именно такие растворы и используются в процессе Байера) не содержат коллоидной окиси алюминия. Кажущийся радиус диффундирующих частиц при 20° находится в пределах от 2,2 до 2,4 Å. С другой стороны, из размеров элементарной ячейки гидраргиллита, установленных Мегоу (1934), следует, что эта ячейка соответствует восьми молекулам $Al(OH)_3$ (радиус одной молекулы $Al(OH)_3$ равен приблизительно 2,3 Å). Это показывает (Герман, 1953), что в промышленных алюмонатриевых растворах существуют не ионы, а молекулы $Al(OH)_3$.

Заметим, что сравнительно недавние исследования Яра и Плетше (1951), а потом Боде (1952), основанные: первое — на измерении диффузии, а второе — на измерении подвижности ионов, привели к выводам, что очень разбавленные алюмонатриевые растворы содержат аквоалюминиевые ионы.

Микрокалориметрическое исследование самопроизвольного разложения алюмонатриевых растворов. Кальве и сотр. (1951) изучили процесс самопроизвольного разложения алюмонатриевых растворов в рабочей камере калориметра.

Прежде всего при помощи микрокалориметра Тиана—Кальве, помещенного в оболочку, термостатируемую при 17°, им удалось наблюдать, что разложение свежеприготовленного раствора сопровождается выделением тепла и это выделение начинается лишь в тот момент, когда появляется осадок. Иначе говоря, старение алюмонатриевых растворов, которое, по мнению некоторых авторов, предшествует осаждению гидрата окиси алюминия, не сопровождается никаким измеримым тепловым эффектом (если он вообще имеет место).

Они доказали также существование максимума на записанных кривых тепловыделение — время, тем более резкого и тем более близкого к началу координат, чем быстрее протекает разложение. Скорость разложения в свою очередь, как известно, зависит одновременно от концентрации раствора, концентрации, при которой существует максимум, и от содержания окиси алюминия. Последнее определяется молярным соотношением Na_2O/Al_2O_3 (которое мы сокращенно обозначим буквой *A*). При разложении в камере микрокалориметра при 17° 5 *мл* алюмонатриевого раствора с концентрацией каустической соды*, равной 130 *г/л*, были получены результаты, приведенные в табл. 1.

* Мы называем каустической содой общее количество щелочи, практически не содержащей Na_2CO_3 и состоящей из свободного Na_2O и связанного с окисью алюминия (этот термин общепринят в технологии алюминия).

Таблица 1

A раствора	Время, в течение которого достигается максимальный тепловой эффект, *час*	Максимум, *кал/час*
1,30	20	2,0
1,35	30	1,25
1,45	40	0,50

При значениях *A* больше 1,45 самопроизвольное осаждение становится очень медленным и нами не записывалось во избежание слишком продолжительной эксплуатации микрокалориметров.

Итак, при 17° для алюмонатриевых растворов с концентрацией каустической соды 4 н. существует порог нестабильности, характеризуемый молярным отношением *A*, близким к 1,45.

Кальве с сотрудниками изучили также количественное изменение теплового эффекта, возникающего в процессе разложения, как функцию доли осажденной окиси алюминия. Эта работа была проделана для растворов с концентрацией каустической соды от 40 до 130 *г/л*.

С этой целью они произвели с помощью дифференциального микрокалориметра Тиана—Кальве при 35° многочисленные записи различной продолжительности (от 1 до 3 дней) для свежеприготовленных алюмонатриевых растворов. Сразу же после каждой записи осадок окиси алюминия, полученный в рабочей камере, собирали на фильтре, промывали, сушили, прокаливали и взвешивали. Таким образом они смогли для различных моментов разложения одного и того же алюмонатриевого раствора определить вес осажденной окиси алюминия и рассчитать соответствующий тепловой эффект интегрированием записанных кривых.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

а) Для одного и того же алюмонатриевого раствора количество тепла, выделившегося в процессе разложения, пропорционально весу осажденной окиси алюминия. Следовательно, в пересчете на 1 *г* осажденной окиси алюминия это количество тепла является постоянным (теплота осаждения).

б) Теплота осаждения мало меняется в зависимости от состава исходного раствора, как это видно из табл. 2; тем не менее наблюдается слабое уменьшение теплоты осаждения по мере разбавления.

Таблица 2

Состав жидкости		Теплота осаждения
Na_2O, *г/л*	*A*	
130	1,45	110,5
65	1,45	109,5
60	1,22	105,5
50	1,22	104,0
42	1,22	97,0

в) Наблюдается практическое постоянство теплоты осаждения (110 *кал/г*), несмотря на то, что осажденная окись алюминия по данным

рентгенографического анализа состоит из смеси переменных количеств двух кристаллических тригидратов (гидраргиллита и байерита); это показывает, что превращение байерит — гидраргиллит сопровождается лишь очень слабым тепловым эффектом. Авторы подтвердили также результаты Фрикке и Вульхорста (1932) и значения, рассчитанные Германом и Стипетичем (1950).

Примечание. Авторы проверили сделанные выводы, поставив опыты по растворению в щелочи смеси байерита с гидраргиллитом. При полном растворении они получили значения, прямо противоположные по знаку указанному в табл. 2. Однако эти измерения, по-видимому, менее точны, так как они не учитывают теплоты смачивания, которая является функцией состояния поверхности зерен.

Микрокалориметрическое исследование разложения, вызванного микрокристаллическими затравками гидрата окиси алюминия. Известно, что в процессе Байера разложение алюмонатриевых растворов, предварительно доведенных до соответствующих концентраций и температуры, вызывается кристаллическими затравками гидрата окиси алюминия, взятого из предыдущих операций, причем количество этой затравки имеет существенное значение.

Кальве с сотрудниками (1951), пользуясь калориметром Тиана—Кальве, изучили при 35° процесс разложения алюмонатриевого раствора в присутствии затравки. Для этой цели они вводили в камеру калориметра 10 *мл* алюмонатриевого раствора. Над раствором помещалась система маленьких никелевых пластинок, скрепленных стержнем, на которые помещалась затравка. Последняя находилась в равновесии с парами воды (рис. 60).

Рис. 60. Устройство для погружения затравки (никелевые тарелочки).

По достижении термического равновесия указанную систему с затравкой погружают в раствор. Записывают кривую тепловыделение — время и рентгенографическим методом устанавливают природу осажденных гидратов.

Авторы провели две серии наблюдений: первая касается обмена, возникающего в момент погружения между раствором и зернами гидрата, служащего затравкой; вторая — собственно разложения, в частности выделения тепла при осаждении гидратов.

1. *Обмен затравка — раствор в момент погружения затравки. Точка термонейтральности.* Чтобы получить измеримые тепловые эффекты в момент погружения затравки, авторы использовали гидраты с пластинчатой структурой в виде очень мелких зерен, размер которых порядка 1 *мк*. В этих условиях они наблюдали резкие тепловые эффекты, для которых микрокалориметр функционировал как баллистический, т. е. максимальное отклонение зайчика гальванометра было пропорционально выделению тепла.

Наблюдаемые явления были различными в зависимости от того, состоит ли затравка из тригидрата (байерит или гидраргиллит) или моногидрата (бёмит).

а) Затравка тригидратом. Авторы работали с различными алюмонатриевыми растворами, имеющими постоянную концентра-

цию каустической соды (115 *г* Na_2O на 1 *л*) и переменное молекулярное отношение A.

$$A = \frac{Na_2O\ (\text{кауст.})}{Al_2O_3}.$$

Беря в каждом случае по 10 *мл* раствора и 45 *мг* очень мелкого гидраргиллита, они получили для 37° результаты, сведенные в табл. 3.

Таблица 3

R	Максимальное отклонение зайчика гальванометра, *мм*
1,8	+168 (нагревание)
3,6	+7,25 »
4,5	+1,1 »
7,15	−3,65 (охлаждение)
∞ (чистый едкий натр)	—100,0 »

Нетрудно видеть, что величина и знак теплового эффекта зависят главным образом от полярного отношения A в растворе и что существует точка термонейтральности при A, равном приблизительно 6.

Авторы приписывают резкий экзотермический эффект поглощению алюмонатриевого комплекса, о природе которого трудно что-либо сказать. Что касается эндотермического эффекта, наблюдаемого при $A < 6$, то он возникает при переходе в раствор части окиси алюминия из микрокристаллических зародышей затравки; эта окись алюминия находится вблизи зародышей в адсорбированном поверхностном слое. Итак, при $A < 6$ окись алюминия переходит из раствора в поверхностный слой (экзотермический эффект); при $A > 6$ она переходит из затравки в этот же слой (эндотермический эффект); при $A = 6$ не наблюдается никакого теплового эффекта и не происходит никакого обмена между затравкой и алюмонатриевым раствором, т. е. система находится в равновесии*.

Законность этой интерпретации была подтверждена на основании результатов интерферометрического исследования вертикальной диффузии. Авторы наблюдали, кроме того, что тепловой эффект практически пропорционален удельной поверхности затравки.

б) З а т р а в к а б ё м и т о м. Введение очень тонкого порошка бёмита в алюмонатриевые или щелочные растворы дает почти нулевой тепловой эффект.

2. *Микрокалориметрическое исследование собственно разложения.* Все три модификации гидрата — бёмит, гидраргиллит и байерит — могут способствовать разложению. Во всех случаях осаждается тригидрат, главным образом в виде гидраргиллита, но никогда не осаждается бёмит.

а) З а т р а в к а б ё м и т о м. Тепловой эффект, сопровождающий погружение затравки, в этом случае равен нулю. Единственный тепловой эффект, наблюдавшийся Кальве с сотр. (1951), соответствует осаждению окиси алюминия; тепловыделение при этом пропорционально количеству осадка. Очень малый вначале, этот эффект быстро увеличивается и достигает максимума.

* Это может стать основой изящного метода определения состава алюмонатриевых растворов, находящихся при различных температурах в равновесии с тригидратом алюминия.

Форма записанных кривых представлена на рис. 61.

Интегрированием калориметрических кривых авторы получили данные для растворов с различным молярным отношением *A* (табл. 4).

Таблица 4

Состав исходной жидкой фазы		Вес затравки, введенной в 10 *мл* раствора, *мг*	Теплота осаждения в *кал* на 1 *г* осадка Al_2O_3
Na_2O, *г/л*	*A*		
134	1,39	44,8	98
131,7	1,44	28,6	113
130,5	1,44	18,0	108
130,6	1,75	38,0	115
128,5	1,41	47,0	100
130,2	1,41	25,7	111

Установлено, что среднее значение теплоты осаждения равно 110 *кал* на 1 *г* осажденной окиси алюминия.

б) Затравка тригидратом (гидраргиллит или байерит). В этом случае кривые тепловыделение — время, записанные Кальве с сотр. (1951), имеют одну из двух форм, соответствующих приведенным на рис. 62 и 63, в зависимости от скорости разложения*, т. е. в зависимости от того, насколько отдалены во времени тепловые

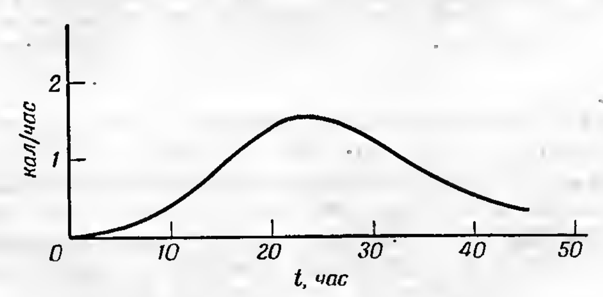


Рис. 61. Разложение раствора алюмината натрия, вызванное затравкой бёмита.

эффекты, возникающие соответственно при погружении затравки и осаждении окиси алюминия. Если это разделение во времени достаточно велико, то, по данным авторов, теплоты осаждения тригидрата имеют такую же величину, как и в предыдущих опытах, т. е. приблизительно 110 *кал* на 1 *г* осажденной окиси алюминия.

Микрокалориметрическое исследование разложения, вызванного аморфной гидроокисью алюминия (алюмогель). Кальве с сотр. (1951) изучили разложение алюмонатриевых растворов, вызванное аморфной гидроокисью алюминия. Последняя была приготовлена или прибавлением аммиака к горячему раствору сульфата алюминия (аммиачный гель), или нейтрализацией серной или соляной кислотой алюмонатриевого рас-

* Скорость разложения алюмонатриевых растворов с одинаковой концентрацией каустической соды зависит не только от молярного отношения *A*, но также и от содержания органических веществ (гуматы, декстрин и т. д.), присутствие которых замедляет процесс (случай промышленных растворов).

твора (сульфатный или хлоридный гель), или, наконец, двойным разложением раствора сульфата алюминия и алюмонатриевого раствора (гель сульфата алюминия). Эти различные гели почти полностью состоят из аморфной гидроокиси, часто сопровождаемой плохо кристаллизованным бёмитом* (псевдобёмит).

Кальве с сотрудниками установили, что в отличие от микрокристаллов, поведение которых в качестве затравки мы только что описали, гели безводных окисей алюминия в момент их погружения в алюмонатриевый раствор всегда дают значительное выделение тепла, каким бы ни было молекулярное отношение A в растворе. Это отношение может быть бесконечно большим, т. е. раствор может быть и чистой щелочью. Поэтому

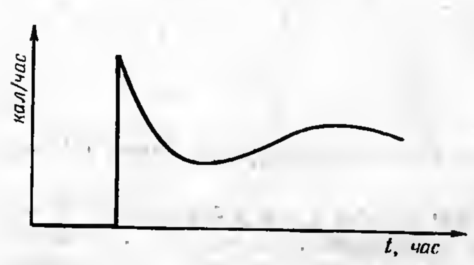


Рис. 62. Разложение технического алюмонатриевого раствора при погружении 50 *мг* затравки высокодисперсного гидраргиллита (диаметр частиц 1 *мк*). Na_2O — 130 *г/л*; $A = 1{,}49$.

кал/час
t, час

Рис. 63. Разложение чистого синтезированного алюмонатриевого раствора при погружении 45 *мг* затравки высокодисперсного гидраргиллита (диаметр частиц 1 *мк*). Na_2O — 120 *г/л*; $A = 1{,}8$.

при применении гелей в качестве затравки не существует точки термонейтральности. Заметим, кроме того, что выделение тепла совпадает с растворением геля, даже если раствор пересыщен кристаллическим тригидратом (гидраргиллитом или байеритом). Примечательно, что в случае, когда это пересыщение максимально (при малых молярных отношениях A), теплота погружения или растворения наибольшая, как показывают следующие результаты, полученные при введении 45 *мг* совершенно аморфного геля, высушенного при 100° (приблизительного состава $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), в 10 *мл* алюмонатриевого раствора с концентрацией каустической соды 130 *г/л* и молярным отношением A, изменяющимся от бесконечности до 1,8.

Молярное отношение A . . .	∞	5,0	3,82	2,63	1,81
Теплота, выделяющаяся на 1 *г* введенной Al_2O_3 . . .	24,4	25,0	34,7	37,9	58,2

Вслед за выделением тепла, наблюдаемым в момент погружения геля в алюмонатриевый раствор, имеет место более медленный экзотермический эффект, сопровождающий осаждение гидрата. Оба тепловых эффекта довольно хорошо разделены во времени. Таким образом, авторы установили, что существует два типа калориметрических кривых, которые приведены ниже и соответствуют экспериментальным условиям, указанным в табл. 5.

* Эти гели были объектом специального исследования, результаты которого рассмотрены ниже.

Таблица 5

Состав раствора	Рис. 64	Рис. 65
Каустическая сода, *г/л*	133,1	40,6
Al_2O_3, *г/л*	123,7	37,7
A	1,77	1,77
Объем взятого раствора, *см*³ . .	10	10
Вес вводимого геля (высушенного при 100°), *г*	0,037	0,061

Из кривых рис. 64 и 65 видно, что тепловой эффект погружения резко отделен от эффекта, соответствующего разложению. Поэтому последний эффект можно оценить независимо от первого и рассчитать теплоту осаждения на 1 *г* осажденной окиси алюминия. Интегрированием кривой разложения авторы рассчитали значение теплоты, которое оказалось равным 39,8 *кал* при осаждении 0,3565 *г* Al_2O_3, т. е. 111,5 *кал* на 1 *г* Al_2O_3.

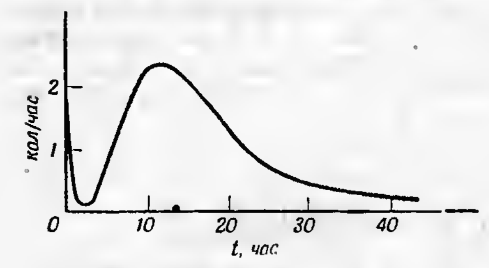


Рис. 64. Разложение алюмонатриевого раствора средней концентрации при погружении затравки алюмогеля.

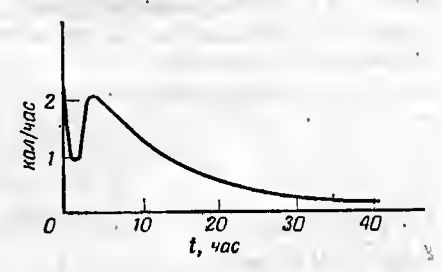


Рис. 65. Разложение разбавленного алюмонатриевого раствора при погружении затравки алюмогеля.

Полученный результат свидетельствует об одинаковом значении теплоты осаждения независимо от того, идет ли процесс самопроизвольно или возбуждается микрокристаллической затравкой гидрата. Авторы подтвердили, кроме того, что окись алюминия в этом случае осаждается в форме тригидрата (гидраргиллита и в меньшей мере байерита), но не бёмита.

С другой стороны, известно [Тибон, Шарье и Тертиан (1951); Бреве (1948)], что тригидрат, полученный таким образом, состоит из отдельных пластинчатых монокристаллов, наибольшая длина которых не превышает 1 *мк*, а толщина 0,1 *мк*. Гидроокись алюминия, полученная при разложении, вызванном микрокристаллическими затравками (гидрат Байера), состоит из агломерата отдельных микрокристаллов, размеры которых по диаметру составляют приблизительно 10 *мк*.

Кальве с сотрудниками установили, что аморфные алюмогели намного более эффективны в качестве затравки разложения алюмонатриевых растворов, чем микрокристаллические гидраты.

Это свойство связано с тем, что при разложении предварительно происходит растворение или диспергирование геля затравки в алюмонатриевых растворах, что сопровождается сильным выделением тепла, тем большим, чем меньше молярное соотношение *A*. Основываясь на этом, авторы выдвинули правдоподобную гипотезу механизма разложения, важнейшие положения которой сводятся к следующему.

Аморфная или плохо кристаллизованная окись алюминия, содержащаяся в гелях или существующая в форме «активных» центров в микрокристаллах гидрата, является высокодисперсным веществом и дает со щелочью экзотермическое соединение, что облегчает диспергирование комплекса. Аморфная окись алюминия, диспергированная таким образом, находится в нестабильном состоянии и стремится превратиться в кристаллическую модификацию. Это приводит к образованию частиц, содержащих очень малое количество молекул окиси алюминия и составляющих зародыши кристаллической решетки, размеры которых порядка нескольких ангстрем (по измерениям вертикальной диффузии средний радиус частиц равен 3 Å). Именно эти частицы являются микрозародышами. В момент образования они энергично адсорбируют ионы алюминия, и этим объясняется то, что теплота погружения гелей возрастает с увеличением концентрации Al_2O_3 в алюмонатриевых растворах, имеющих одинаковую концентрацию щелочи. Далее образуется структура, способная к более или менее быстрому осаждению на микрозародышах.

Эта гипотеза позволяет объяснить, с одной стороны, почему гидрат, осажденный в процессе разложения, может отличаться от гидрата, полученного с применением затравки, и, с другой стороны, почему при практической реализации в промышленности процесса Байера приходится использовать значительные количества гидрата-затравки (от 3 до 400 *г/л* раствора), поскольку лишь незначительная часть этого гидрата является активной.

II. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОГЕЛЕЙ

Общие сведения. Алюмогели в течение последних 30 лет являются объектом многочисленных работ, касающихся, в частности, их структуры (аморфной или псевдокристаллической) и их реакционной способности. Мы рассмотрим ниже наиболее существенные исследования.

В 1925 г. Вильштеттер, Краут и Эрбахер приготовили и изучили три типа гелей, которые они назвали ортогидроокисями α, β и γ. Ортогидроокись α была получена действием небольшого избытка аммиака (2 н.) на раствор аммонийных квасцов. Она является аморфной, отвечает приблизительно формуле $Al(OH)_3$ и хорошо растворима в соляной кислоте и щелочи. Ортогидроокиси β и γ были получены при старении под водой α-формы в результате выдержки в течение нескольких часов (β-форма) и нескольких недель (γ-форма). Реакционная способность гидроокисей по отношению к соляной кислоте и щелочи резко уменьшается в последовательности α, β и γ. По данным рентгеновского анализа γ-форма представляет собой байерит.

В 1931 г. Краут и Хум, обрабатывая раствор сульфата алюминия большим избытком аммиака, получили полигидроокиси, которые содержат меньше воды, чем ортогидроокиси, плохо растворимы в соляной кислоте и щелочи и дают рентгенограмму почти чистого бёмита. Хюттиг и Витгенштейн (1928) показали, что свежеосажденные гели при дегидратации под давлением 10 *мм рт. ст.* дают плавную кривую температура — содержание воды, тогда как кривые для тех же гелей, подвергнутых старению, не являются плавными. Это указывает на начало кристаллизации, тогда как первоначальный гель является аморфным.

Совсем недавно Миллиган (1951) сообщил, что гели, осажденные из растворов сульфатов, являются по данным рентгеновского анализа аморфными, если pH осаждения меньше 5,5, и показывают диффузионный спектр бёмита, если pH лежит в пределах от 5,5 до 6,5. Одновременно он показал, что одни и те же гели, осажденные соответственно при pH, равном 4 и 6, стареют при кипячении в маточном растворе, причем первый гель дает основной сульфат $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot (1 \div 2)H_2O$, а второй — микрокристаллы бёмита.

Кальве с сотр. (1953), изучая алюмогели, полученные действием соляной, серной или азотной кислот на раствор алюмината натрия, пришли к выводу, что существует сравнительно простое соотношение между pH осаждения и содержанием анионов SO_4^{2-}, Cl^- или NO_3^- в гелях, а также степенью их кристаллизуемости. Так, они наблюдали, что гели, осажденные из кислой среды, всегда содержат больше анионов, чем гели, полученные из щелочной среды, но первые по данным рентгеновского анализа являются аморфными, тогда как вторые, по крайней мере частично, состоят из псевдобёмита и могут быть довольно легко очищены промыванием водой*. Следовательно, когда pH осаждения уменьшается, степень кристаллизуемости также падает, а содержание анионов возрастает. Вследствие этого трудно приготовить гели, одновременно аморфные и чистые.

Лишь недавно Имелик и др. (1954) показали, что аморфные гели, осажденные при малом значении pH, не могут быть очищены промыванием водой так, чтобы не появилась псевдокристаллическая структура. Поэтому они предложили метод приготовления чистых аморфных гелей из неводной среды, основанный на гидролизе безводного метилата алюминия, который приготавливается действием газообразного аммиака на хлорид алюминия в присутствии безводного метилового спирта. Гидролиз производился не жидкой водой, которая благоприятствует кристаллизации гелей, а водяными парами.

Микрокалориметрические измерения взаимодействия гелей со щелочью. Как мы уже видели выше, Кальве с сотр. (1951) наблюдали, что в противоположность кристаллическим гидратам алюминия алюмогели растворяются в щелочи с выделением тепла**. Авторы работали с гелями, высушенными при 100° до постоянного веса (им отвечает формула $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) и измельченными таким образом, чтобы диаметр частиц не превышал 160 *мк*. Помещая в калориметр Тиана—Кальве при 35°10 *мл* раствора щелочи и 50 *мг* сухого геля, они записали кривые двух различных типов, представленные на рис. 66 и 67.

Кривая, приведенная на рис. 66. была получена при работе с совершенно аморфным гелем; она имеет лишь один экзотермический излом. На другой кривой (рис. 67), напротив, наблюдается после резкого экзотермического излома намного более пологий эндотермический. Эта кривая относится к таким гелям, которые наряду с аморфной массой содержат некоторое количество более или менее хорошо кристаллизованного гидрата. Экзотермический и эндотермический изломы соответствуют растворению аморфной (первый излом) и кристаллической части гидрата (второй излом). Авторы наблюдали, что оба термических эффекта не накладываются друг на друга, поэтому достаточно знать теплоту растворения аморфной

* Тертиан ввел название «псевдобёмит» для разновидности плохо кристаллизованных гидроокисей, рентгенограмма которых по виду напоминает диффузную рентгенограмму бёмита.

** О хорошей растворимости в щелочи алюмогелей, высушенных при 100°, уже давно сообщал Гудриан (1922).

и кристаллической гидроокиси, чтобы количественно определить в пробе геля содержание аморфной и кристаллической гидроокиси. Далее мы рассмотрим трудности, возникающие при определении теплоты растворения аморфной гидроокиси. Как бы там ни было, микрокалориметрия дает хороший качественный метод, по своей чувствительности не уступающий дебаеграфическому.

С другой стороны, авторы установили, что теплота растворения аморфной гидроокиси в растворе щелочи возрастает с увеличением концентрации последней. Поэтому в последней работе (1953), имеющей целью исследовать влияние различных факторов на полную теплоту растворения гелей в щелочных растворах авторы сохраняли концентрацию щелочи

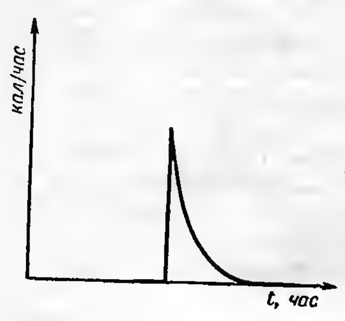


Рис. 66. Чистый алюмогель.

Рис. 67. Алюмогель с примесью кристаллической фазы.

постоянной и равной 4 н. Это исследование проводилось в строго определенных условиях.

а) Гель высушивали при 20° над серной кислотой или при 50 — 100° в термостатируемом сушильном шкафу.

б) Навески исследуемого геля отбирали равными 50 *мг*.

в) До погружения геля в раствор его выдерживали в течение 15 *час* над раствором 4 н. щелочи (10 *мл*), находящимся в микрокалориметрической камере (это время необходимо для установления равновесия).

Не вдаваясь в подробности экспериментов, отсылаем читателя к оригинальной статье автора и его сотрудников (1953), здесь же приведем лишь основные результаты исследования.

Теплота растворения сульфатных, хлоридных и нитратных гелей в 4 н. щелочи зависит:

1) от содержания в них кристаллической фазы;

2) от содержания анионов (это влияние особенно велико для сульфатных гелей и намного слабее для хлоридных и нитратных гелей);

3) от температуры предварительного обезвоживания. Это влияние, которое проявляется при переходе от 50 к 100°, обусловлено началом необратимой химической дегидратации геля, что подтверждается изучением инфракрасных спектров трех рентгеновски аморфных гелей, высушенных при 50°. Обнаружено присутствие в этих гелях химически связанных OH-групп, а не свободных молекул воды. Поэтому вся потеря воды, наблюдаемая при повышении температуры обезвоживания геля от 50 до 100°, происходит за счет этих OH-групп. В результате теплота растворения аморфной гидроокиси может быть определена и измерена, если известно состояние, в котором она находится.

вой рис. 75 (окись алюминия при атмосферном давлении) второй экзотермический максимум, характеризующий образование байерита, не появился после 22 *час* выдерживания под водой.

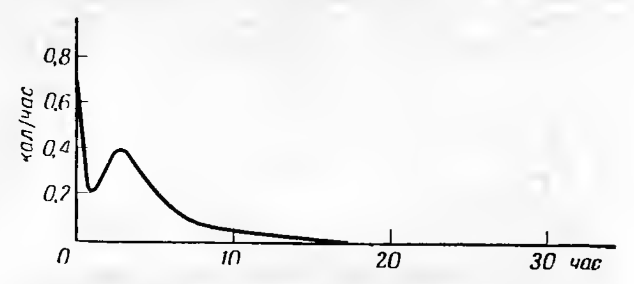


Рис. 73. Регидратация 17,5 *мг* образца *A* (высокодисперсный гидраргиллит, активированный нагреванием в вакууме при 205° в течение 20 *час*).

С другой стороны, авторы подвергли регидратации в микрокалориметре образец *A*, предварительно нагревавшийся в течение 1 *час* до 460° при атмосферном давлении. Записанная кривая, соответствующая этому новому образцу, имеет лишь первый пик, обусловленный адсорбцией

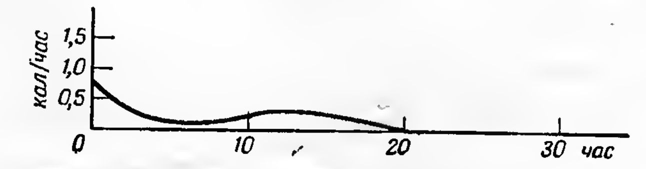


Рис. 74. Регидратация 10,8 *мг* образца *B* (высокодисперсный гидраргиллит, активированный нагреванием в вакууме при 440° в течение 60 *час*, а затем при 520° в течение 41 *час*).

воды, тогда как второй экзотермический максимум, соответствующий гидратации, отсутствует. Нагревание на воздухе дисперсной окиси алюминия, активированной в вакууме, привело к практически полной «дезактивации» продукта. Этот факт уже наблюдался ранее (Папе, Тертиан, Шарье, 1953, 1954).

Вышеприведенное замечание относится к образцам активированной окиси алюминия, приготовленным из тонкодисперсного гидраргиллита пластинчатой структуры. Кальве и Тибон, работая с образцами *E* (гидраргиллит Байера, активированный при 170° в вакууме), получили кривую, воспроизведенную на рис. 76, которая характеризуется первым экзотермическим пиком адсорбции и двумя последовательными экзотермическими максимумами. Эти два максимума, имеющие вид колокола, соответствуют процессам химической гидратации, ведущим к образованию кристаллических фаз. Однако, согласно рентгеновскому анализу, конечный продукт содержал только байерит и бёмит. Авторы подчеркивают, что этот бёмит уже существовал в активированной окиси алюминия и не был способен к регидратации в условиях опытов (см. выше). Следовательно, единственной кристаллической фазой, образующейся в результате гидратации, является байерит.

Тем не менее эта гидратация в байерит осуществлялась в две стадии, чему авторы не могут дать объяснения. Они уточняют, однако, что с уче-

том количества бёмита, уже содержавшегося в продукте (приблизительно 25% в образце *E**), выделение тепла в процессе регидратации плохо образованной окиси алюминия, содержащейся в продукте *E*, составляло около 128 *кал/г*. Это значение близко к 150 *кал*, найденным для гидратации образца *A* (дисперсный гидраргиллит, активированный при 205° в вакууме).

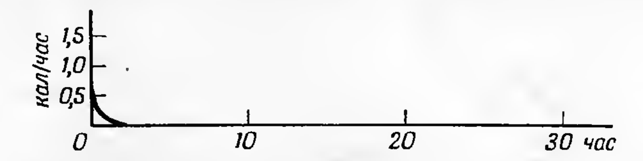


Рис. 75. Регидратация 6,8 *мг* образца *C* (гидраргиллит, активированный нагреванием при 500° в течение 4 *час* при атмосферном давлении).

Это исследование, которое Кальве и Тибон намерены продолжать, позволило им на основании простого рассмотрения кривых тепловыделение — время для каждого микрокалориметрического опыта подтвердить ряд фактов, уже установленных с помощью других методов (Папе, Тертиан,

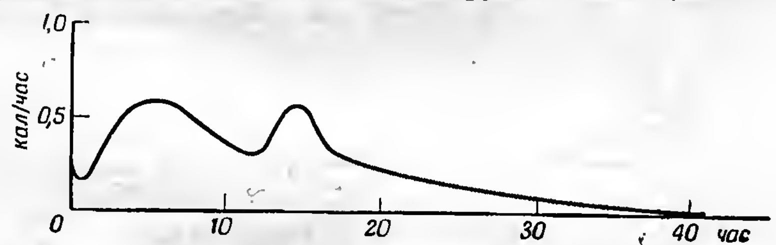


Рис. 76. Регидратация 101,6 *мг* образца *E* (гидраргиллит Байера, активированный нагреванием при 170° в вакууме).

Шарье, 1953, 1954). Выяснено, что применение вакуума в процессе термической обработки вместо атмосферного давления значительно повышает способность активированных окисей алюминия к регидратации, что повышение температуры активации влияет обратно на эту способность и что окись алюминия, активированная в вакууме, может быть «дезактивирована» нагреванием на воздухе при 350—450°.

IV. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Данные, приведенные в этой главе, делают очевидной важность микрокалориметрических методов при исследовании медленных процессов, сопровождающихся слабым тепловым эффектом. Применение этих методов при решении таких проблем, как исследование кристаллизации алюмогелей или «разложение» растворов алюмината натрия, указывает на возможности, которые данный метод предоставляет в распоряжение исследователя. Поэтому нам кажется желательным, чтобы применение метода было более широким и чтобы он разрабатывался дальше.

---

* Согласно полуколичественному рентгеновскому анализу, по методу Тертиана и др., описанному в Bull. soc. chim., 1953, стр. 124.

ГЛАВА

VI

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ЦЕМЕНТОВ

Э. Кальве, П. Лонге, Г. Лафюма

Авторы проследили в процессе опытов, длившихся свыше месяца, термические явления, сопровождающие гидратацию алюминатов и силикатов кальция.

Мы полагали, что наши микрокалориметрические методы способны внести новое в термохимию цементов и вот почему.

1) Калориметр регистрирует термокинетическую кривую с начального момента реакции;

2) Легко обнаруживаются малые тепловые эффекты, растянутые во времени;

3) Обеспечивается возможность работать при различных, строго определенных температурах.

Вначале мы изучили гидратацию чистых алюминатов кальция, которые были до этого исследованы другими методами в Научно-исследовательском центре вяжущих материалов. Поэтому мы рассмотрим в первую очередь результаты, относящиеся к этим алюминатам.

I. ГИДРАТАЦИЯ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

О результатах этой работы докладывалось на XXV Конгрессе промышленной химии в 1954 г. в Брюсселе (Кальве, Лонге, 1954).

Приготовление чистых продуктов. Мы использовали методику так называемого соосаждения, которая сводится к следующему: титрованные растворы нитратов алюминия и кальция смешивают друг с другом так, чтобы получить раствор, в котором алюминий и кальций находятся в желаемом молекулярном соотношении. Этот раствор на холоду при энергичном помешивании вливают в раствор, содержащий карбонат аммония и аммиак в количествах, необходимых для полного и одновременного осаждения ионов алюминия и кальция. Смесь доводят до кипения и упаривают досуха, чтобы эту массу было легко измельчить. Полученный

Номер опыта	Исходный состав безводного соединения			Условия гидратации в камере калориметра	
	отношение Al_2O_3/CaO	результаты рентгеновского анализа	концентрация суспензии, вес.%	температура, °C	продолжительность
1	3 : 1	A_2C, A	1,56	25	17 дней
2	2 : 1	A_2C	0,75	25	9 дней
3	3 : 2	A_2C, AC	0,30	35	2 дня
4	1 : 1	AC	1,01	35	3 дня
5	1 : 1	AC	0,66	35	24 *час*
6	1 : 1	AC	1,08	10	4 дня

Рис. 78. Гидратация алюминатов кальция.

Результаты рентгеновского анализа конечной твердой фазы	Количество выделенного тепла, *кал/г*	Форма записанных калориметрических кривых (для удобства масштаб по осям абсцисс и ординат изменен)
AH_3—много AC_27—мало ACX—очень мало AC_2D_3—заметное количество	68	Опыт 1
AC_27—преобладает AH_3—много	I 2,2 II 70	Опыт 2
AC_27—преобладает AH_3—много A_2C—заметное количество AC—очень мало	68	Опыт 3
AC_27—преобладает ACX—мало AC_312—мало AC_36—следы AH_3—заметное количество AC » »	I 6,7 II 95	Опыт 4
AC_27—преобладает AC_312—следы AH_3—заметное количество AC—значительное количество	I 4,3 II 125	Опыт 5
ACX—преобладает AC_312—заметное количество Безводный AC отсутствует	I 7 II 86	Опыт 6

Форма записанных калориметрических кривых.

Номер опыта	Исходный состав безводного соединения			Условия гидратации в камере калориметра	
	отношение Al_2O_3/CaO	результаты рентгеновского анализа	концентрация суспензии, вес.%	температура, °C	продолжительность
7	19 : 24	AC, A_7C_{12}	1,25	35	23 *час*
8	19 : 24	AC, A_7C_{12}	0,40	10	24 *час*
9	7 : 12	A_7C_{12}	0,72	35	26 *час*
10	7 : 12	A_7C_{12}	0,25	10	29 *час*
11	11 : 24	A_7C_{12}, AC_3	0,49	35	24 *час*
12	11 : 24	A_7C_{12}, AC_3	0,48	10	22 *час*
13	1 : 3	AC_3, следы A_7C_{12}	0,08	25	18 *час*
14	1 : 3	AC_3, следы A_7C_{12}	0,057	10	22 *час*

Рис. 79. (продолжение рис. 78). Гидратация алюминатов

Результаты рентгеновского анализа конечной твердой фазы	Количество выделенного тепла, *кал/г*	Форма записанных калориметрических кривых (для удобства масштаб по осям абсцисс и ординат изменен)
AC_27—преобладает AC_312—мало AH_3—мало AC—мало	150	Опыт 7
ACX—преобладает AC_27—мало A_7C_{12}, AC ($A_7C_{12} < AC$)	95	Опыт 8
AC_27—преобладает AC_312—мало A_7C_{12}—мало	160	Опыт 9
AC_27—преобладает ACX—много A_7C_{12}—мало	I 7,2 II 86,5	Опыт 10
AC_27—преобладает AC_36—мало AC_312—очень мало AC_4X—очень мало A_7C_{12}, AC_3 ($A_7C_{12} < AC_3$)	142	Опыт 11
AC_27—преобладает AC_312—мало A_7C_{12}, AC_3 ($A_7C_{12} < AC_3$)	114	Опыт 12
AC_36—преобладает ACX—очень мало Безводный AC_3 отсутствует	I 300 II 5,2	Опыт 13 Чувствительность 4
AC_312—преобладает ACX—очень мало Безводный AC_5 отсутствует	305	Опыт 14

кальция. Форма записанных калориметрических кривых.

порошок осторожно прокаливают в платиновом тигле, помещенном в электрическую печь, и выдерживают в ней при температуре, необходимой для образования желаемого соединения (как правило, приблизительно при 1400°). Чистоту полученного продукта проверяли рентгенографическим анализом.

Замечание. Безводные алюминаты и их гидраты обозначаются сокращенно символами, обычно используемыми в химии цементов: Al_2O_3 — через А, CaO — через С. Тогда A_7C_{12} обозначает соединение $(Al_2O_3)_7 \cdot (CaO)_{12}$. Эта формула была недавно предложена для соединения, которому на диаграмме состояния Ранкина приписывают состав A_3C_5 или AC_2. Число, следующее за сокращенной формулой соединения, обозначает количество молекул воды в гидрате. Если это число является неопределенным, то для обозначения гидратированного состояния используют символ X. Так AC_27 и ACX обозначают соответственно соединения AC_2 с $7H_2O$ и AC в неопределенно гидратированном состоянии.

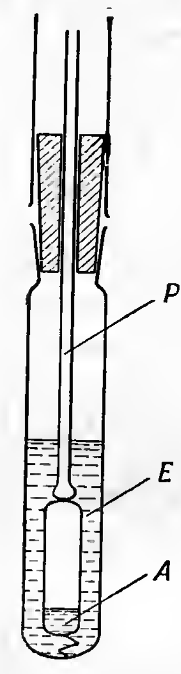


Рис. 77. Прибор для изучения гидратации алюминатов кальция.

А — алюминат кальция в эвакуированной ампуле; *E* — вода; *P*—стержень для проталкивания ампулы.

Прибор, использованный для изучения гидратации алюминатов кальция. При проведении опытов необходимо избегать проникновения в реакционное пространство влаги и CO_2, содержащихся в воздухе. Прибор, изображенный на рис. 77, позволяет осуществить реакцию внутри камеры микрокалориметра. Достаточно слабого нажима на стержень (см. рис. 77), чтобы разрушить хрупкий кончик эвакуированной ампулы с алюминатом кальция. При этом вода проникает в ампулу и реагирует с алюминатом.

Результаты опытов. Первая серия опытов относится к суспензиям с малым содержанием безводного алюмината. На рис. 78 и 79 указаны условия проведения и результаты основных опытов. Следует отметить, что оценка содержания различных химических соединений в конечном продукте при помощи рентгеновского анализа является чисто качественной.

Замечания. Необходимо сделать следующие замечания.

1. Гидратация исходного безводного продукта часто является неполной, и в этом случае количественная интерпретация наблюдаемого теплового эффекта невозможна.

2. Гидратированный твердый продукт всегда содержит несколько гидратов, и поэтому трудно определить теплоту образования каждого гидрата в отдельности.

Как правило, термокинетические кривые обнаруживают два последовательных экзотермических эффекта (рис. 80): сначала быстрый, при соприкосновении безводного продукта с водой, потом более или менее медленный, находящий свое отражение в характерном изгибе термокинетической кривой (кривая приобретает форму колокола). На некоторых кривых можно различить каждый из этих эффектов в отдельности.

Такой ход термокинетических кривых с двумя экзотермическими изломами уже встречался при исследовании активных окисей алюминия (Кальве и Тибон, 1954). Первый эффект соответствовал физической адсорбции, а второй — явлениям кристаллизации.

Интерпретация опытов с алюминатом кальция. Интересно выяснить, чему соответствует экзотермический эффект, наблюдаемый при взаимодействии безводного алюмината кальция с водой. Для этого мы выбрали опыт, в котором оба эффекта четко разделены (опыт № 8), и осуществили его вне калориметра, чтобы можно было легко отбирать образующиеся продукты. Если через 3 *час* после опыта отфильтровать суспензию (до начала второго теплового эффекта), то в фильтрате, как показывает химический анализ, относительное содержание CaO и Al_2O будет таким же, как и в исходном продукте (в этом опыте А/С = 19/24) при общей концентрации порядка 1 *г/л*, тогда как твердый остаток, по данным рентгеновского анализа, не обнаруживает никаких следов гидратации (что подтверждается и прокаливанием).

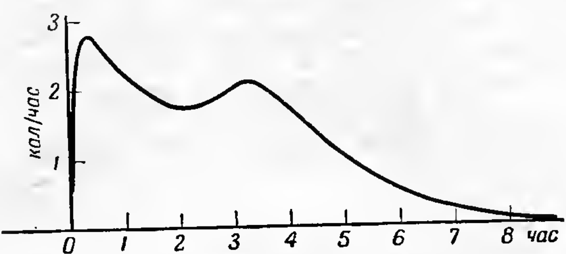


Рис. 80. Гидратация 62,9 *мг* алюмината кальция состава A_7C_{12} при погружении в 10 *мл* чистой воды, свободной от CO_2.

В этом случае мы приходим к классической теории предварительного растворения безводного продукта до образования гидратов. Первый экзотермический эффект относится к образованию метастабильного раствора безводного соединения, второй — к образованию кристаллогидратов, что подтверждается рентгеновским анализом конечного твердого продукта. Теория Ле-Шателье находит в этом случае экспериментальное подтверждение.

Эта теория приводит к ряду следствий, на которых мы и остановимся.

1. *Влияние содержания* CaO *в алюминате.* Алюминаты тем легче реагируют с водой, чем выше в них содержание CaO. Первый эффект должен уменьшаться и даже исчезать с увеличением отношения С/А. Последние кривые, приведенные на рис. 79, подтверждают это.

2. *Влияние температуры.* С понижением температуры скорость реакции уменьшается, что должно способствовать разделению тепловых эффектов. Это подтверждается термокинетическими кривыми, относящимися к опытам, для которых отношение С/А не слишком велико (например, опыты № 11 и 12).

Повышение температуры, напротив, как мы увидим ниже, благоприятствует кристаллизации и явлениям гидролиза, и оба эффекта стремятся тогда слиться.

3. *Влияние природы гидратированной фазы.* Стабильные гидратные соединения в рассматриваемых условиях отвечают отношению С/А, равному от 1 до 3. Если в безводном продукте отношение С/А меньше единицы, то при действии воды происходит его гидролитическое разложение с образованием значительных количеств гидроокисей кальция и алюминия наряду с определенными возможными гидратами. В таких случаях первый тепловой эффект сливается с эффектом гидролиза и стремится исчезнуть (опыты № 1—3).

Повышение температуры, благоприятствующее гидролизу и образованию гидратов с повышенным отношением С/А, оказывает аналогичное действие даже на безводные соединения с достаточно большим отношением С/А (опыты № 4—6).

Для алюминатов кальция ход второго термического излома является следствием образования комплексов нескольких различных гидратов. В дополнение к предыдущим термохимическим выводам микрокалориметрическое исследование гидратации алюминатов кальция позволило нам подтвердить регулирующую роль соединения A_7C_{12}, которое одно или в смеси с близкими к нему соединениями АС и AC_3 быстро образует пересыщенный раствор, благоприятствующий образованию определенных соединений. Этот эффект уже наблюдался Паркером (1952) в опытах, проведенных различными методами, а также при потенциометрическом исследовании, выполненном в Научно-исследовательском центре вяжущих материалов.

Большое количество тепла, выделяющееся при гидратации алюминатов кальция, затрудняет изучение влияния изменений соотношения между безводным алюминатом и водой на термокинетику гидратации. Исследования подобного рода были выполнены с чистыми силикатами кальция. Ниже излагаются первые результаты этих исследований.

II. ГИДРАТАЦИЯ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Общие сведения. Учитывая, что метод соосаждения дал хорошие результаты при приготовлении алюминатов, мы применили его и к силикатам. Этилсиликат, тщательно очищенный и проанализированный на содержание SiO_2, смешивали в желаемом соотношении со спиртовым раствором нитрата кальция. Смесь обрабатывалась в вертикальном холодильнике смесью аммиака и карбоната аммония, взятых в таких количествах, чтобы произвести полное и одновременное осаждение SiO_2 и $CaCO_3$. После окон-

Гидратация трехкальциевого силиката при 25°

Молекулярное отношение $\frac{SC_3}{H_2O}$	Средние экспериментальные значения (по данным 3—4 опытов)		
	Теплота, выделившаяся на 1-й стадии реакции, *кал/г* SC_3	Теплота, выделившаяся на 2-й стадии реакции, *кал/г* SC_3	Содержание CaO в конечном растворе, *г/л*
$\frac{1}{10\,000}$ (термокинетическая кривая рис. 81)	14	38	0,20
$\frac{1}{1000}$ (термокинетическая кривая рис. 82)	3	36	0,40
$\frac{1}{100}$ (термокинетическая кривая рис. 83)	0,8	33	1,3
$\frac{1}{25}$ (термокинетическая кривая рис. 84)	0,6	36	3,1

чания реакции твердый продукт, полученный при упаривании, обжигался соответствующим образом в иридиевой печи сопротивления, способной давать 1800°.

Для обозначения химических соединений были использованы те же символы, что и прежде, а для SiO_2 принято обозначение S. Тогда SC_3 означает $SiO_2 \cdot (CaO)_3$. Для проведения гидролиза в камере калориметра был использован такой же прибор, как и при работе с алюминатами.

Результаты опытов. Опыты были проведены с соединением SC_3, гидратированным различным образом при постоянной температуре 25°, приведенной в таблице, и на рис. 81—84 воспроизведены полученные результаты и соответствующие термокинетические кривые.

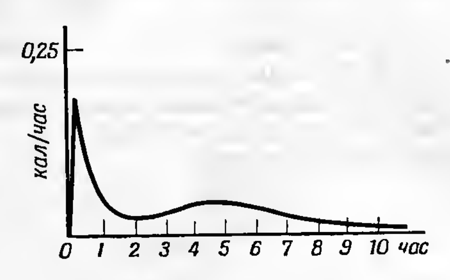


Рис. 81. Гидратация SC_3. Молярное отношение $\frac{SC_3}{H_2O} = \frac{1}{10\,000}$.

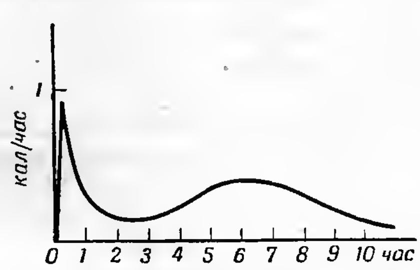


Рис. 82. Гидратация SC_3. Молярное отношение $\frac{SC_3}{H_2O} = \frac{1}{1000}$.

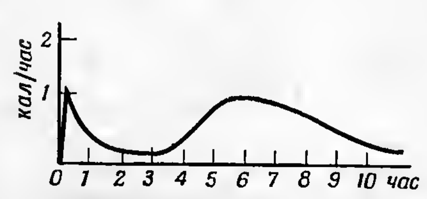


Рис. 83. Гидратация SC_3. Молярное отношение $\frac{SC_3}{H_2O} = \frac{1}{100}$.

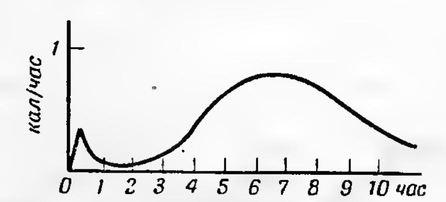


Рис. 84. Гидратация SC_3. Молярное отношение $\frac{SC_3}{H_2O} = \frac{1}{25}$.

Краткие замечания. Для силикатов ход кривых намного определенней, чем для алюминатов, и оба тепловых эффекта могут быть легко разделены.

Первый эффект соответствует образованию пересыщенного раствора, тогда как второй относится к образованию комплекса твердых гидратов.

Количество теплоты, выделившегося в первой части процесса, пропорционально содержанию гидрата окиси кальция в конечном растворе, а для второй части пропорционально исходному количеству безводного продукта.

Интерпретация. Метод микрокалориметрии подтвердил кристаллическую природу гидратированной части трехкальциевого силиката. Все прежние эксперименты (Кальве, Тибон, 1954), проведенные с активной окисью алюминия, показывают, что вторая часть термокинетических кривых аналогична кривым, характерным для процесса кристаллизации.

Более того, пропорциональность начального выделения тепла конечному содержанию гидрата окиси кальция в растворе показывает, что, по-видимому, образование гидратированных соединений происходит,

начиная со строго определенной концентрации окиси кальция в насыщенном растворе. Эта величина постоянна для данной температуры и соотношения между силикатом и водой.

Чтобы подтвердить это, мы записали pH растворов как функцию времени для суспензий трехкальциевого силиката в воде ($SC_3/H_2O = 0{,}01$). Действительно, мы получили кривую, из которой следует, что pH увеличивается и очень быстро достигает постоянного значения (в наших измерениях в течение 10 *час*).

III. ВЫВОДЫ

Мы рассмотрели наиболее существенные опыты по исследованию вяжущих материалов. Анализ первых результатов дает возможность наметить еще целый ряд опытов, которые следовало бы провести на чистых соединениях и промышленных продуктах. Это показывает возможности микрокалориметрии в применении к изучению химии цементов.

Г Л А В А

VII

ТЕРМОКИНЕТИКА И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ АДСОРБЦИИ

Термокинетика адсорбции может быть тщательно изучена с помощью микрокалориметра; она представляет большой интерес для гетерогенного катализа.

После описания экспериментальной части мы покажем, как можно получить кривые, одновременно выражающие термокинетику и термогравиметрию адсорбции. Эти кривые позволяют определять значения дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от времени.

Когда энергия адсорбции достаточно велика, термокинетические кривые имеют излом, что соответствует завершению процесса образования мономолекулярной пленки. Таким образом, это служит методом измерения удельной поверхности порошков и поверхностной площади молекул адсорбирующегося вещества. Данный метод представляет значительный интерес как с точки зрения изучения механизма адсорбции, так и с точки зрения изучения структуры адсорбируемых веществ.

Наконец, ход калориметрических кривых адсорбции помогает различить физическую и химическую адсорбцию.

АДСОРБЦИЯ НА НЕРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВАХ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Известно, что твердые вещества способны более или менее энергично фиксировать на своей поверхности газы и пары. Это явление, называемое адсорбцией. экзотермично и проявляется тем сильнее, чем ниже температура.

Адсорбция может быть результатом простого физического притяжения между молекулами адсорбента и адсорбируемого вещества, но также и результатом химического взаимодействия (хемосорбция). В этом случае энергия взаимодействия намного выше, что позволяет определить тип адсорбции.

Адсорбированные молекулы могут обладать повышенной активностью по отношению к другим молекулам, и это представляет интерес для гетерогенного катализа. Мы считаем, что изучение термокинетики адсорбции может иметь большое значение для объяснения явлений катализа. Поэтому мы стремимся разработать новые методы исследования. Из основных уже полученных результатов мы опишем новый метод измерения удельной поверхности порошков и приведем данные, свидетельствующие о существовании участков с различной активностью на поверхности активированной окиси алюминия (исследования в этой области продолжаются).

II. МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОКИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ

Возьмем вещество A (как правило, жидкость), способное адсорбироваться на твердом веществе S после прохождения через парообразное состояние.

Принцип работы следующий: помещаем в камеру микрокалориметра жидкость A и адсорбент S на малом расстоянии один от другого так, чтобы дать возможность парам первого вещества медленно адсорбироваться на втором. Полный тепловой эффект является результатом испарения жидкости и конденсации пара на адсорбенте. Таким образом регистрируется непосредственно теплота адсорбции жидкости в зависимости от времени.

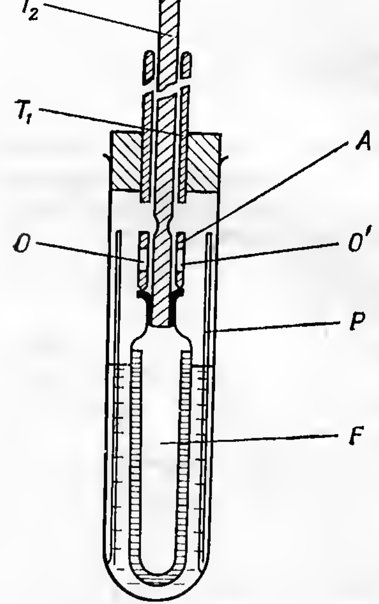


Рис. 85. Камера микрокалориметра, предназначенная для измерения теплоты адсорбции малолетучих жидкостей (например, воды).

Этот метод применим к растворимым и к нерастворимым веществам. В частности, он позволяет изучать медленные процессы растворения и желатинирования.

Используемые приборы. Мы применили следующие два прибора:

1. *Рис. 85.* В камеру калориметра предварительно помещают жидкость. Затем в центре камеры устанавливают цилиндрическую пробирку F, содержащую адсорбент. Эта пробирка закрыта пришлифованным концом стеклянного стержня T_2, проходящего через пробку камеры и способного скользить с легким трением в стеклянной муфте T_1. Между T_1 и горлышком пробирки F находится стеклянное кольцо A с отверстиями для прохождения пара. Вынимая T_2, поднимаем немного пробирку F, и, когда кольцо A подходит к основанию муфты T_1, пробирка открывается и падает на дно камеры. Для того чтобы снова закрыть пробирку, достаточно опустить вниз стержень T_2. Последний прикреплен выше конца T_1 к длинному стержню, позволяющему управлять пробиркой дистанционно. Навеска адсорбента берется с пробиркой F и пробкой T_2.

Мы можем надежно регулировать скорость адсорбции, помещая в горлышко пробирки F диафрагму с соответствующим отверстием.

2. *Рис. 86.* В этом приборе жидкость L также помещена в камеру, а адсорбент S — в стеклянную пробирку F. Сама пробка R является

краном, который позволяет регулировать прохождение пара жидкости в пробирку. Эта пробка-кран прикреплена к длинному стеклянному стержню, который можно поворачивать извне калориметра.

III. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ АДСОРБЦИИ (КАЛЬВЕ, 1953)

Увеличение веса трубки, содержащей адсорбент, в процессе калориметрического опыта позволяет определить вес p адсорбированной жидкости. Если взять достаточное число навесок, то можно получить кривую $p=\varphi(t)$ и рассчитать $\frac{dp}{dt}=\varphi'(t)$.

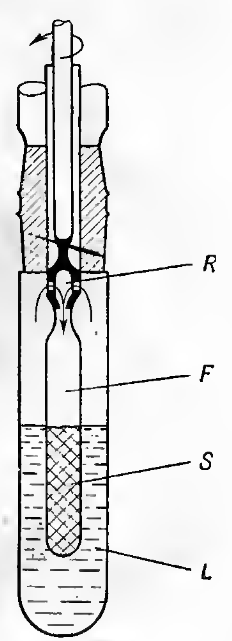


Рис. 86. Камера микрокалориметра, предназначенная для измерения теплоты адсорбции сильнолетучих жидкостей (например, ацетона). При открывании крана R пары жидкости L проникают в склянку F с адсорбентом S.

Эта последняя кривая представляет значительный интерес; сравнивая ее с термокинетической кривой тепловыделение — время (т. е. $dq/dt=f(t)$), можно получить дифференциальную теплоту адсорбции dq/dp в зависимости от p, а также от t.

Знание дифференциальной теплоты адсорбции дает нам точные сведения о физической или химической природе явления, а также об активности поверхности катализатора. Поэтому мы стремились получить значения дифференциальных теплот адсорбции с максимально возможной точностью.

В ходе наших первых опытов мы просто время от времени взвешивали трубку, содержащую адсорбент, с точностью до 0,01 *мг*. Но это каждый раз требует длительного перерыва калориметрического опыта (так как необходимо вновь достигать термического равновесия, чтобы иметь возможность продолжить опыт). С другой стороны, точность взвешивания не могла быть высокой, так как увеличение веса в процессе опыта, как правило, много меньше 1 *мг*. Напротив, точность калориметрических измерений была отличной. Относительная ошибка дифференциальной теплоты адсорбции равна $\frac{dq}{dp}=\frac{dq/dt}{dp/dt}$, следовательно, полностью определяется ошибкой в знаменателе. Поэтому мы стремились заменить весы другим устройством, показывающим изменение веса адсорбента с большей точностью. Для этой цели мы использовали тот же микрокалориметр и записывали одновременно теплоты адсорбции и парообразования адсорбирующейся жидкости в зависимости от времени.

Положим, что адсорбируемой жидкостью является вода. Известно, что при испарении 1 *мг* воды поглощается 0,6 *кал*. Если это испарение длится 10 *час*, то поглощение тепла составит 0,06 *кал/час*. Такой расход тепла легко и надежно измерим с точностью до 0,5%. Следовательно, для таких навесок весы очень удобно заменить калориметром. Значительным преимуществом этого прибора является и то, что он позволяет записать $dp/dt=\varphi'(t)$.

Изотермическая перегонка между двумя камерами калориметра. Применение дифференциально-аддитивного монтажа четырех калориметрических элементов (Кальве, 1953). Чтобы получить одновременно тер-

мическую и гравиметрическую записи, приходится помещать жидкость и адсорбент в две отдельные калориметрические камеры. Поэтому возникает необходимость перегонки между двумя камерами калориметра C_1 и C_2. Камера C_1 содержит жидкость, а C_2— адсорбент. Изотермическая перегонка происходит при открытом кране R (рис. 87).

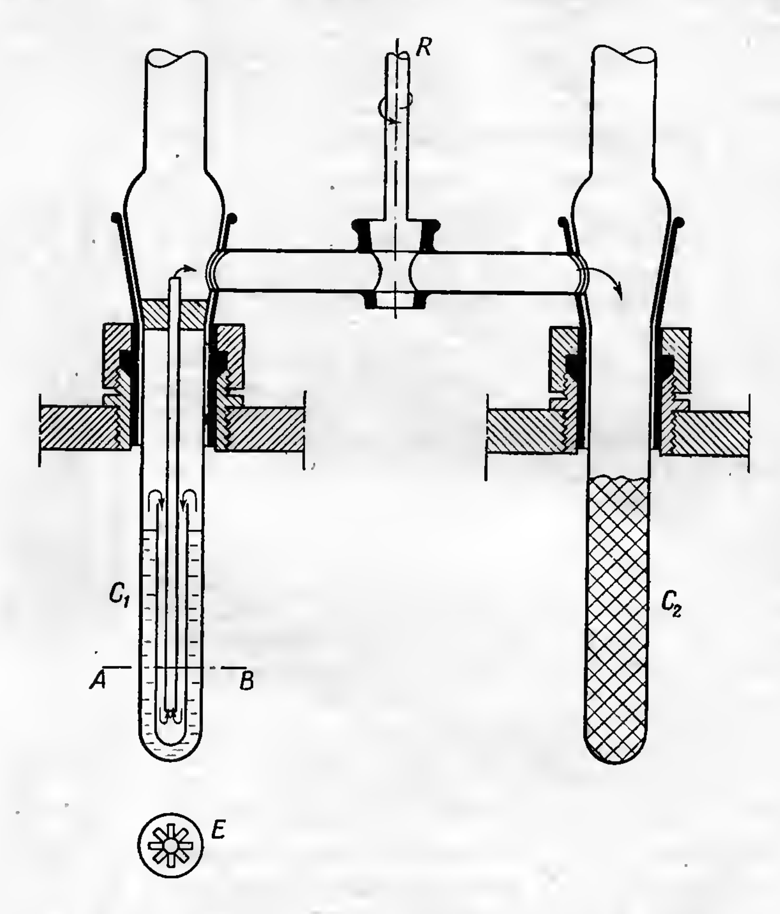


Рис. 87. Устройство камер двух калориметров, предназначенных для изучения адсорбции.

Камера C_1 содержит жидкость, которая изотермически перегоняется в камеру C_2, содержащую адсорбент, когда кран R открыт; E — серебряный или платиновый радиатор с лопастями, позволяющий выравнивать температуру жидкости или пара.

Такая система предполагает аддитивный монтаж двух микрокалориметрических элементов (см. ч. I, гл. IV, рис. 19) вместо дифференциальной схемы, которой мы обычно пользовались.

Действительно, теплота адсорбции является алгебраической суммой теплоты испарения жидкости и теплоты конденсации ее на адсорбенте, а не их разностью. Напомним (см. ч. I, гл. IV), что для аддитивного монтажа двух калориметрических элементов необходимо соединить термоэлектрод, идущий от внутренней оболочки первого калориметра E_1, с термоэлектродом, идущим от внешней оболочки второго калориметра E_2.

Мы показали (см. ч. I, гл. IV), что аддитивная схема, к сожалению, в 2 раза чувствительней к изменению температуры металлического блока, чем обычный калориметр. Поэтому такую систему следует соединять со второй идентичной аддитивной системой, которая служит лишь свидетелем. Две аддитивные системы, помещенные в один металлический блок, соединены между собой по дифференциальному принципу (см. ч. I, рис. 20).

Для осуществления «микрокалориметрического взвешивания» используют вторую термобатарею, которая служит обычно в наших приборах для получения эффекта Пельтье. Эта батарея дифференциально соединена с батареей элемента-свидетеля, и весь ансамбль соединен со вторым гальванометром, который записывает кривую $dp/dt = \varphi'(t)$. Пунктирными линиями на рис. 20 схематически показан дифференциальный монтаж прибора для «калориметрического взвешивания».

Необходимость выравнивания температуры пара и жидкости. Для точного измерения теплоты испарения необходимо, чтобы температура жидкости была одинаковой по всему объему в любой момент времени и чтобы образующийся пар имел температуру этой жидкости. Действительно, если допустить образование тонкой холодной пленки на поверхности жидкости, то пар увлекает за собой в систему каналов, соединяющих камеры, некоторое количество тепла, не учитываемое термопарами. С другой стороны, холодный слой способствует потере некоторого количества тепла за счет проводимости внутренней части камеры.

Для того чтобы устранить это несовершенство, мы сконструировали приспособление, позволяющее выравнивать температуру жидкости и приводить пар к температуре этой последней до того, как он выходит из камеры.

Это устройство, помещенное в камеру C_1 (см. рис. 87), представляет собой цилиндр из серебряной фольги, согнутой таким образом, чтобы были образованы лопасти вокруг тонкой стеклянной трубки, нижнее отверстие которой находится примерно в 5 *мм* от основания серебряного цилиндра. Дно последнего закрыто. Пар проходит сверху вниз через звездообразное отверстие между серебряным цилиндром и стеклянной трубкой, которое остается свободным, и поднимается по центральной стеклянной трубке, чтобы пройти в систему каналов, соединяющих камеры.

Необходимо также обеспечить хорошую проводимость тепла по направлению к камере, содержащей адсорбируемое вещество. Для этого адсорбент помещают в кольцеобразное пространство между стенкой металлической камеры и радиатором с лопастями, аналогичным предыдущему, занимая тем самым центр камеры.

IV. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ

Исследование кривых тепловыделение — время при очень медленной адсорбции жидкости на сухих веществах привело к открытию примечательного явления, которое было описано нами в 1951 г. (Кальве, 1951, 1952).

Если энергия адсорбции, приходящаяся на моль адсорбированного вещества, достаточно велика, то сначала образуется мономолекулярная пленка, покрывающая поверхность твердого кристаллического адсорбента. Завершение процесса образования этой пленки характеризуется на кривых тепловыделение — время резким уменьшением тепловыделения, что дает четкий излом кривой.

Это связано с тем, что энергия, идущая на образование первого слоя молекул, значительно больше энергии образования следующих слоев, если адсорбируемое вещество выбрано правильно.

В результате был разработан очень простой метод энергетического измерения реальной поверхности порошкообразных веществ (без необходимости дегазации).

Простое измерение увеличения веса адсорбента в момент получения регистрируемого излома дает вес p мономолекулярного слоя, относящегося к единице поверхности адсорбента. Если известна поверхностная

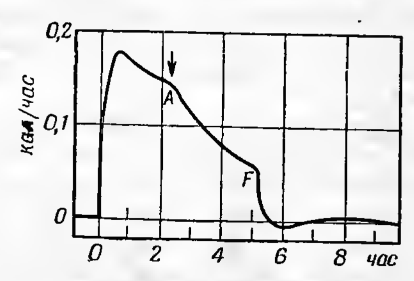


Рис. 88. Адсорбция воды на анатазе (0,649 г анатаза). В точке A адсорбировано 0,32% воды. $S = 11{,}3$ $м^2/г$.

A — излом кривой, указывающий на образование мономолекулярной пленки; F — излом кривой, отвечающий закрыванию адсорбционной трубки.

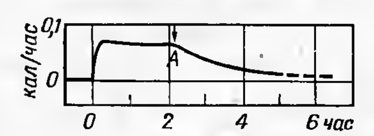


Рис. 90. Адсорбция воды на высокодисперсном гидраргиллите (0,110 г гидраргиллита). В точке A адсорбировано около 0,3% воды.

Кран R отрегулирован так, чтобы получить площадку.

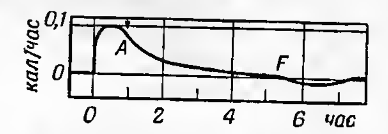


Рис. 91. Адсорбция воды на высокодисперсном бёмите (0,318 г бёмита). В точке A адсорбировано 0,20% воды; $S = 7{,}1$ $м^2/г$.

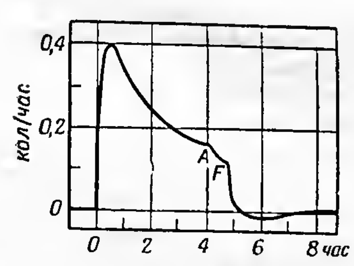


Рис. 89. Адсорбция воды на высокодисперсном гидраргиллите (0,6546 г гидраргиллита). В точке A адсорбировано 0,35% воды.

Кран R, регулирующий скорость перегонки, открыт.

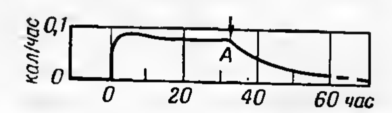


Рис. 92. Адсорбция воды на активированной окиси алюминия (0,386 г окиси алюминия). В точке A адсорбировано 4,9% воды; $S = 174$ $м^2/г$.

площадь δ адсорбированной молекулы, которая имеет вес M/N, (где M — молекулярный вес, а N — число Авогадро), то получают удельную поверхность S адсорбента по формуле

$$S = \frac{p}{M/N}\,\sigma = \frac{pN\sigma}{M}. \qquad (1)$$

Например, для адсорбции воды $M = 18$, $\sigma = 10{,}6$ Å^2 $= 10{,}6 \cdot 10^{-20}$ $м^2$, согласно измерениям по методу Б. Э. Т. (Брунауэра, Эммета и Теллера) и принимая величину числа Авогадро $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$, имеем

$$S = 3545p \ м^2/г. \qquad (2)$$

Примеры. 1. Образец анатаза (TiO_2) в виде порошка, высушенного в вакууме до постоянного веса (0,649 *г*), поглощает 2,08 *мг* воды к моменту излома *A*, регистрируемого на калориметрической кривой, приведенной на рис. 88, т. е. $p=0{,}32\%$ от веса порошка.

По формуле (2) получаем

$$S = 11{,}3\ м^2/г.$$

Измерение удельной поверхности, проведенное на том же образце по методу Б. Э. Т., дало тот же результат в пределах 5%.

2. Для образца тонкодисперсного гидраргиллита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) весом 0,6546 *г* к моменту излома *A* (рис. 89) адсорбция воды составляет 0,35%.

Отсюда получают

$$S = 12{,}4\ м^2/г.$$

Влияние скорости перегонки на форму калориметрических кривых. Порошкообразный адсорбент помещают в узкую цилиндрическую трубку, диаметр которой составляет приблизительно 1/10 высоты. Можно полагать, что верхняя часть порошка адсорбирует пары жидкости сильнее, чем нижняя. То же самое можно получить, если полностью открыть кран, соединяющий адсорбент с паром. Полученная в этом случае кривая показывает, что тепловая мощность падает со временем (рис. 88 и 89). Отрицательный наклон этой кривой тем больше, чем больше открыт кран. Однако всегда наблюдается излом в конце образования мономолекулярной пленки, хотя при большой скорости адсорбции он соответствует несколько большей величине поверхности, так как верхняя часть трубки содержит несколько слоев молекул, в то время как нижняя часть содержит только один слой.

Если, наоборот, кран открыт очень мало, то регистрируют площадку (рис. 90—92), которая оканчивается резким изломом. В этом случае искомую площадь измеряют очень точно.

Это явление можно объяснить следующим образом: мономолекулярная пленка распространяется от частицы к частице с некоторой вполне определенной скоростью. Когда эта скорость выше или по крайней мере равна скорости притока адсорбируемых молекул, то не наблюдается никакого накопления адсорбируемого пара в верхней части трубки и выделение тепла остается почти постоянным.

Распространение мономолекулярной пленки на всю поверхность адсорбента происходит, как и для газа, в двух измерениях. Это имеет место лишь тогда, когда адсорбированные молекулы прилегают друг к другу, т. е. когда поверхность, занятая адсорбированным веществом, равна вновь покрытой поверхности, создаваемой вторым слоем. Однако это соответствует низкой энергии адсорбции у второго слоя, и распространение пленки по поверхности происходит с очень малой скоростью по сравнению со скоростью распространения первого слоя. Этим объясняют то обстоятельство, что на кривых адсорбции тепловыделение — время не обнаруживается скачков, соответствующих другим слоям, кроме первого.

V. ВЕЛИЧИНА ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ

Формула (1) позволяет определить поверхностную площадь σ молекул адсорбированного вещества по удельной поверхности *S* адсорбента. Измеряя удельную поверхность, как было показано в предыдущем разделе,

шивалось каждый раз при 110° перед проведением калориметрического опыта. В этих условиях обжиг в печи при 1000° благоприятствует образованию сухого продукта.

Вес адсорбированной жидкости был от 1 до 2 *мг*; причем навески брались с точностью до 0,01 *мг*, что составляет ошибку взвешивания приблизительно 2%.

В приведенной ниже таблице содержатся полученные результаты; на рис. 93 и 94 даны соответственно площади молекул и энергии адсорбции 1 *г-моль* различных спиртов на сухом гидраргиллите. На рис. 95—97 воспроизведены микрокалориметрические кривые, у которых точка *A* соответствует моменту окончания образования мономолекулярной пленки, а *F* — моменту закрывания адсорбционной трубки.

Спирт	Вес адсорбента (гидраргиллит), *г*	Вес адсорбированной жидкости, соответствующий точке излома на кривой, *г*	Величина поверхности молекулы, Å²	Теплота адсорбции при образовании пленки 1 *г-молем* адсорбированного спирта, *ккал*
Метиловый (рис. 95)	0,254	0,00103	18	4,3
Этиловый	0,317	0,00152	20	Не определялась
Пропиловый	0,281	0,00157	24	11,6
Бутиловый (рис. 96)	0,217	0,00119	30	14,6
Гексиловый (рис. 97)	0,290	0,00154	42	17
Гептиловый	0,229	0,00119	47	17,5

Выводы из опытов по адсорбции нормальных спиртов на сухом гидраргиллите. 1. *Величина поверхности молекул.* Мы видим, что, начиная с третьего члена и по меньшей мере до шестого, величина поверхности молекул при одной добавленной CH_2-группе закономерно возрастает на 6 Å².

Следовательно, молекулы спирта не фиксируются на кристаллах нормально к их поверхности, как это имеет место у молекул жирных кислот на поверхности воды, а лежат на их поверхности. Эта гипотеза позволяет путем простого расчета определить, что площадь одной CH_2-группы равна 6 Å².

Действительно, для нормальных спиртов принимают поперечное сечение (сечение, нормальное к оси цепи) равным 21,6 Å², т. е. $4{,}7^2$ Å² [A d a m, Proc. Roy. Soc., A101, 452 (1922); 101, 516 (1922); 106, 694 (1924)].

Считая, что расстояние между двумя CH_2-группами вдоль оси цепи равно 1,26 Å, находят для размеров поверхности CH_2-группы величину $4{,}7 \cdot 1{,}26 = 5{,}9$ Å², что в пределах ошибки эксперимента совпадает с найденным результатом.

Таким образом, в соответствии с предыдущим результатом следует полагать, что адсорбированные молекулы спирта лежат на поверхности адсорбента.

2. *Молекулярные теплоты адсорбции.* Нетрудно видеть, что молекулярная теплота адсорбции возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле адсорбируемого вещества, но этот рост очень быстро замедляется, начиная с пропилового спирта.

Этот эффект кажется противоречащим представлению о молекуле, полностью лежащей на поверхности, для которой увеличение энергии

для воды, поверхностная площадь σ молекулы которой равна 10,6 Å², можно получить величину поверхности для любого правильно выбранного

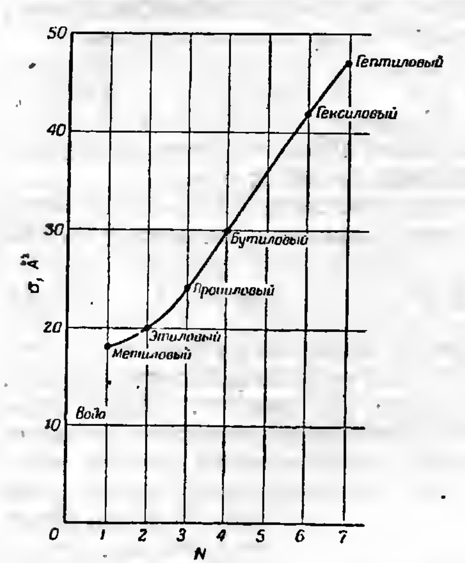


Рис. 93. Поверхностная площадь молекул ряда нормальных спиртов от $N = C_1$ до $N = C_7$.

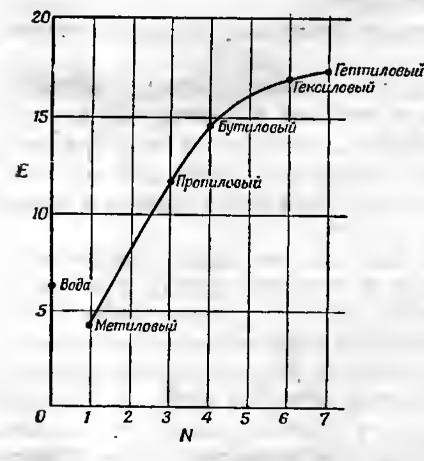


Рис. 94. Энергия активации E (в *ккал*) на гидраргиллите 1 *г-моль* нормальных спиртов от $N = C_1$ до $N = C_7$.

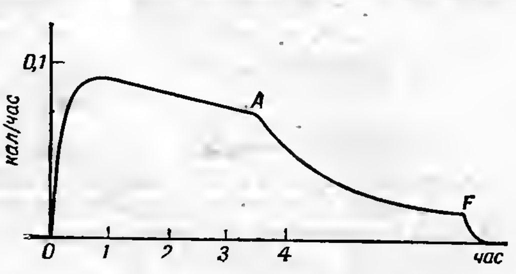


Рис. 95. Калориметрическая кривая адсорбции 0,00103 *г* метилового спирта на 0,254 *г* гидраргиллита.

A — конец образования мономолекулярной пленки; *F* — закрывание адсорбционной трубки.

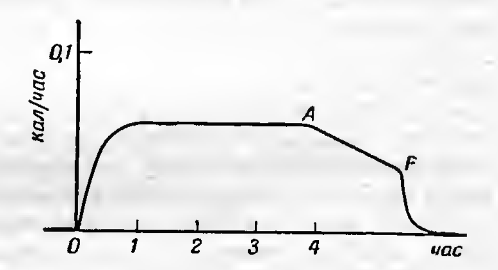


Рис. 96. Калориметрическая кривая адсорбции 0,00119 *г* бутилового спирта на 0,217 *г* гидраргиллита.

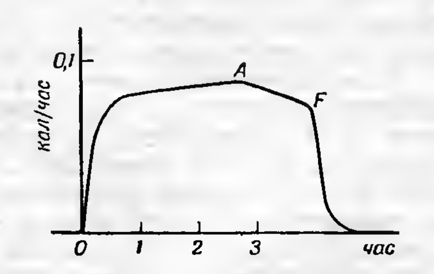


Рис. 97. Калориметрическая кривая адсорбции 0,00154 *г* гексилового спирта на 0,290 *г* гидраргиллита.

адсорбируемого вещества. Понятие «величина поверхности» имеет смысл лишь для веществ, способных образовывать пленки.

Мы провели подобные измерения (Кальве, Астрюк, 1951) для ряда спиртов с нормальной цепью от C_1 до C_7.

Следующие результаты относятся к образцу тонкоизмельченного гидраргиллита, который был взят в качестве адсорбента. Вещество высу-

ГЛАВА

VIII

АДСОРБЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВАХ

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ АДСОРБЦИИ, ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ РАСТВОРЕНИЮ

Изучение адсорбции многочисленных растворителей на растворяемых веществах, проведенное последовательно вплоть до завершения процесса растворения, показало, что во всех случаях сначала происходит выделение тепла и этот эффект продолжается при сравнительно больших количествах адсорбированного растворителя. Подобного рода тепловой эффект появляется даже тогда, когда растворение происходит в дальнейшем с поглощением тепла. Все кривые, выражающие количество выделенного тепла Q в зависимости от массы x адсорбированного растворителя, проходят через максимум. Этот эффект, как мы показали, всегда имеет место при растворении, даже в случае чрезвычайно растворимых веществ, для которых максимум появляется лишь после растворения до состояния насыщения.

Предложена теория растворения, которая позволяет оценить изменение свободной энергии молекулы на поверхности кристалла, находящегося в контакте с растворителем, при переходе этой молекулы в раствор.

Наши первые сообщения об адсорбции растворителей на растворяемых веществах были опубликованы в 1938 г. Целью работ того времени было получение данных о механизме растворения.

Чтобы изучить процесс растворения, мы проводили опыты замедленно внутри микрокалориметра. Для этого растворитель и вещество, подлежащее растворению, помещали в одну и ту же камеру калориметра на малом расстоянии друг от друга. Медленная адсорбция паров первого вещества вторым проводилась в приборе, уже описанном в гл. VII (см. рис. 85, 86). Пользуясь этим методом, мы достоверно установили существование нескольких тепловых эффектов, которые наблюдаются, начиная с адсорбции первых молекул растворителя вплоть до появления фазы насыщенного раствора.

I. ПЕРВЫЕ ОПЫТЫ: АДСОРБЦИЯ ВОДЫ НА МОЧЕВИНЕ ПРИ 17,75° (КАЛЬВЕ, 1958)

Ниже мы цитируем отдельные места из статьи, посвященной этому исследованию, которые кажутся нам наиболее интересными.

«Мочевина очень хорошо растворима в воде (100 *г* воды растворяют 94 *г* мочевины при 18°). Несмотря на столь высокую растворимость, явление адсорбции наблюдается легко.

1,8 *г* сухой мочевины помещалось в пробирку *F* (рис. 85) и проводилось 30 последовательных измерений теплоты адсорбции, соответствующих в целом адсорбции 150 *мг* воды в течение 337 *час.*

Все записанные калориметрические кривые подобны друг другу. Ограничимся описанием одной из них (рис. 98).

Точка *A* соответствует открытию трубки, содержащей порошкообразный адсорбент.

Наблюдалось тепловыделение несколько более интенсивное, чем то, которое происходит на участке от *A* к *B*. Это можно объяснить следующим образом: давление пара растворителя, который является насыщенным, несколько уменьшается в процессе адсорбции; компенсация за счет испарения является неполной, вследствие чего появляется дополнительный положительный тепловой эффект, соответствующий на рис. 98 заштрихованному участку αβγ. По истечении некоторого времени устанавливается равновесие между количеством пара, убывающего за счет конденсации на адсорбенте, и количеством пара, которое появляется при испарении жидкости (участок *BC*); если количество адсорбированной жидкости очень велико, то имеет место явление растворения, и кривая кончается пересечением оси *xx'* (экспериментальный нуль) по истечении достаточного промежутка времени (нескольких дней, так как адсорбция в этой области чрезвычайно замедлена). Точка *D* соответствует моменту, когда закрывают пробирку с адсорбентом и, следовательно, прерывают адсорбцию. Тогда наблюдается отрицательный тепловой эффект, эквивалентный α'β'γ'.

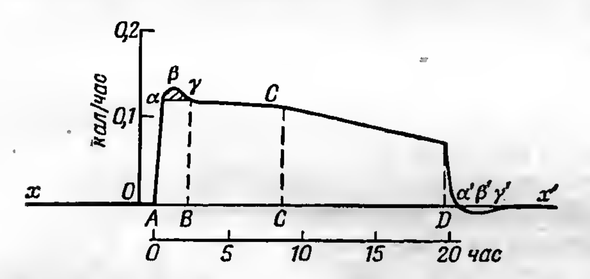


Рис. 98. Фотозапись тепловыделения в процессе адсорбции 9,5 *мг* воды на мочевине. *xx'* — линия экспериментального нуля.

Этот эффект соответствует испарению жидкости до такого состояния, пока пар не станет насыщенным; процесс испарения не компенсируется конденсацией на твердом веществе.

Весьма вероятно, что затем в твердом веществе происходит перераспределение молекул адсорбированного пара; можно было предполагать существование медленной дезагрегации адсорбента, но автором не обнаружено никакого определенного теплового эффекта после закрывания пробирки, содержащей адсорбент. Следовательно, тот процесс, который происходит в кристалле после закрывания пробирки *F*, является очень медленным или сопровождается слишком слабым тепловым эффектом, чтобы его можно было проследить в использованных нами калориметрах.

Существование нового молекулярного распределения после закрывания пробирки с адсорбентом доказано следующим образом: если держать пробирку с адсорбентом открытой в течение одного или двух дней, то записываемая кривая приобретает форму, подобную предыдущей, но с рядом характерных особенностей.

Ординаты в начале каждого опыта остаются почти одинаковыми (в противоположность тому, что имеет место в предшествующем опыте).

Площадки AC в последующих опытах становятся все более короткими (рис. 99).

Можно предположить, что в интервале времени, разделяющем оба эксперимента, происходит либо абсорбция в кристалле, либо миграция адсорбированного вещества к точкам, где происходит процесс растворения.

От второй гипотезы пришлось отказаться, так как процесс растворения сопровождается значительным эндотермическим эффектом, которого мы не обнаружили...

Значит, надо принять первую гипотезу, согласно которой имеет место абсорбция в кристалле. Действительно, постепенное проникновение адсорбированного вещества внутрь кристалла сопровождается очень слабым тепловыделением, которое лежит на границе чувствительности нашей калориметрической аппаратуры».

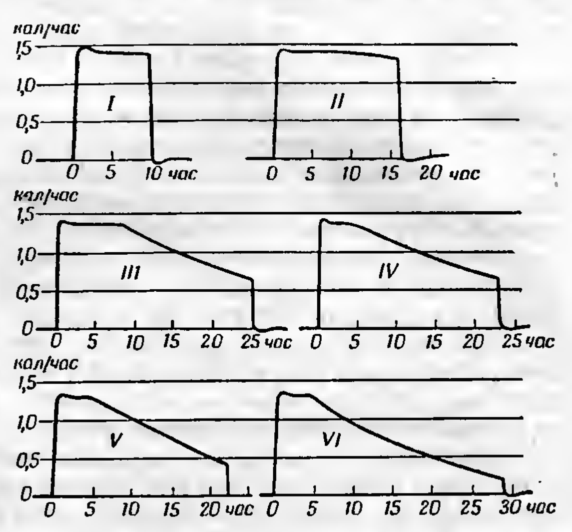


Рис. 99. Тепловыделение как функция времени, наблюдаемое при адсорбции воды на мочевине. Кривые относятся к различным фазам адсорбции, периодически прерываемой на 2 дня. *I* — 6,85 *мг*; *II* — 11,55 *мг*; *III* — 13,95 *мг*; *IV* — 12,75 *мг*; *V* — 7,0 *мг*; *VI* — 6,5 *мг*.

Еще в 1938 г. мы наблюдали на калориметрических кривых угловые точки, подобные точке C (см. рис. 98), но не нашли иного объяснения этому явлению, кроме начала растворения в точках, где кристаллы становятся очень маленькими (или менее упорядоченными).

И лишь когда мы наблюдали аналогичные угловые точки в процессе адсорбции на нерастворимых веществах, т. е. в 1951 г. (см. гл. VII), мы смогли правильно объяснить форму кривых, записанных для растворимых веществ.

Действительно, как и для нерастворимых веществ, угловая точка, наблюдаемая на микрокалориметрических кривых, соответствует окончанию процесса образования мономолекулярной пленки на поверхности адсорбента. Однако для нерастворимых веществ ординаты в начале записи (открывание пробирки F) в случае прерываемой и вновь возобновляемой адсорбции являются ординатами окончания предыдущего эксперимента; для растворимых веществ, напротив, ординаты в начале записи имеют почти одинаковую величину, если продолжительность прерывания адсорбции между двумя последовательными опытами достаточно велика (порядка 1—2 дней).

Когда прерывают адсорбцию на растворимых веществах (закрывая пробирку F), то адсорбированные молекулы медленно проникают внутрь кристалла. Иначе говоря, кристалл принимается как бы губчатым. Проникновение в кристалл осуществляется в результате мгновенного локального растворения, которое открывает пустоты и трещины кристалла. Весьма вероятно, что такое локальное растворение происходит в местах, где кристаллический порядок менее совершенен, и это явление, очевидно, свидетельствует о мозаичной структуре кристалла.

Поверхность, первоначально покрытая адсорбированными молекулами, освобождается вновь очень медленно между двумя опытами по адсорбции. Тогда незанятая часть адсорбента вновь приобретает способность покрываться мономолекулярной пленкой, окончание образования которой отмечается на калориметрической записи угловой точкой.

Тот факт, что ординаты в начале адсорбции всегда одинаковы, объясняется подвижностью адсорбированных молекул на поверхности кристалла, как мы уже видели в предыдущей главе. Скорость адсорбции постоянна до конца образования мономолекулярной пленки, поскольку влияние дефектов решетки не зависит от существования покрытой части адсорбента. Адсорбированные молекулы подвижны до тех пор, пока мономолекулярная пленка образована не полностью.

Случай монокристаллов с мозаичной структурой. Вместе с Матье (неопубликованная работа) мы исследовали адсорбцию воды на монокристаллах поваренной соли (полученных плавлением и очень медленной кристаллизацией вокруг зародыша) и сравнили ее с адсорбцией на обычных высушенных поликристаллах. Оба измельченных образца имели одинаковые гранулометрические размеры.

Установлено, что ранее описанное явление не наблюдается для монокристаллов $NaCl$, тогда как для обычных кристаллов этой соли оно имеет место. Адсорбция воды на монокристаллах очень мала, и ординаты начала адсорбции почти равны ординатам, соответствующим окончанию предыдущего опыта. Это доказывает, что у монокристаллов отсутствует мозаичная структура и внутри кристалла не происходит никаких процессов между двумя последовательными опытами по адсорбции.

Замечания, касающиеся скорости адсорбции вблизи угловой точки C, соответствующей концу образования мономолекулярной пленки. Резкое изменение наклона калориметрической кривой, которое наблюдают в момент конца образования мономолекулярной пленки, обусловлено не изменением скорости адсорбции, а лишь резким изменением энергии адсорбции за счет адсорбированных молекул. Действительно, у кривой, выражающей вес адсорбированного вещества как функцию времени, почти не наблюдается излома в точке C. Замедление адсорбции происходит намного позже.

Это объясняется тем, что скорость адсорбции пропорциональна разности давлений пара чистой жидкости и жидкости адсорбированной, а последнее давление очень мало для первого и второго слоев адсорбированных молекул по сравнению с максимальным давлением насыщенного пара. Именно поэтому скорость адсорбции почти постоянна вблизи точки C.

Данное положение, важное для познания природы процесса в угловой точке C, позволяет также путем интерполяции рассчитать количество адсорбированной жидкости в угловой точке C путем взвешивания после прохождения этой точки.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ниже мы приводим в виде отдельных примеров и в форме таблицы, помещенной на стр. 138—140, экспериментальные результаты, опубликованные в 1938 г. и относящиеся к адсорбции:

воды и спирта на мочевине,
воды на ацетамиде и сахарозе,
воды, спирта и ацетона на бензамиде,
бензола, CCl_4, ацетона и гексана на нафталине,
сероуглерода на иоде.

Основными источниками ошибок в каждом из этих опытов являются погрешности взвешивания, как мы уже показали в предыдущей главе при рассмотрении адсорбции на нерастворимых веществах. Для растворимых веществ с мозаичной структурой количество адсорбированного растворителя может быть значительным. Мочевина может адсорбировать такие количества, которые составляют до 10% собственного веса мочевины без появления жидкой фазы. Так как количество выделенного тепла почти пропорционально массе адсорбированного вещества, то точность измерений можно увеличить, продолжая процесс адсорбции и получая таким образом большие тепловые эффекты. Вся масса адсорбированного вещества получается простым вычитанием конечного веса пробирки с адсорбентом из начального веса.

В оригинальной статье, опубликованной нами в 1938 г., можно найти подтверждение следующих результатов.

1. Теплота растворения сухого вещества (по алгебраической величине) больше теплоты растворения того же вещества, адсорбировавшего растворитель, если измерения произведены сразу после адсорбции.

Получаемые результаты зависят от промежутка времени, разделяющего адсорбцию и растворение. Несмотря на неточность, эти измерения подтверждают вышеприведенные выводы.

2. Теплота, выделяющаяся при соприкосновении сухого вещества с насыщенным раствором, является положительной. Она выделяется медленно, что дает возможность предполагать проникновение жидкости внутрь кристалла. Эта теплота мала.

Так, при введении 0,1 *г* тонкоизмельченного бензамида в его водный раствор, насыщенный при 17,7°, происходит выделение тепла 0,25 *кал*, которое завершается приблизительно в течение 12 *час*. Это соответствует адсорбции 9 *мг* воды одним граммом порошкообразного бензамида, если считать, как это было найдено ранее, что теплота адсорбции равна 5000 *кал/моль* адсорбированной воды.

III. РАЗЛИЧНЫЕ ФАЗЫ РАСТВОРЕНИЯ; КРИВЫЕ $Q=f(n)$ (КАЛЬВЕ, 1946)

Интегрирование калориметрических кривых позволяет найти количество тепла Q, выделенного в процессе добавления n молей растворителя к одному молю растворенного вещества. Эти кривые показывают существование различных фаз растворения.

Прежде чем описывать наши последние опыты по термокинетике растворения, рассмотрим три фазы процесса растворения, причем первая может в большей или меньшей степени маскировать две другие.

Природа адсорбента	Адсорбируемый растворитель	Номер опыта	Продолжительность адсорбции, *час*	Вес адсорбированного растворителя, *мг*	Количество выделенного тепла, *кал*	Количество тепла, выделенного на 1 *г* адсорбированного растворителя, *кал*	Количество тепла, выделенного на 1 *г-моль* адсорбированного растворителя, *кал*	Наблюдения (p_i—начальный вес сухого твердого вещества)
Мочевина	Вода	1	30,50	26,63	5,275	198		$p_i=1,80$ *г* мочевины
		2	16,00	11,55	2,262	196		
		3	23,25	8,70	1,567	180		
		4	24,58	13,95	2,676	192		
		5	22,55	12,75	2,841	223		
		6	21,20	10,00	1,827	183		
		7	22,26	10,40	2,281	219		
		8	21,75	7,00	1,322	188		
		9	28,25	11,50	2,476	215		
		10	40,83	13,60	2,860	211		
		11	23,20	6,40	1,350	210		
		12	22,42	6,95	1,386	200		
		13	40,10	8,75	1,886	215		
		Сумма	333,86	148,18	30,009	202 *	$3,6\cdot10^3$	
	Этиловый спирт	1	18,75	42,84	0,253	5,91		$p_i=1,46$ *г* мочевины
		2	9,20	15,60	0,103	6,60		
		Сумма	27,95	58,44	0,356	6,1 *	$0,28\cdot10^3$	
Ацетамид	Вода	1	1,95	1,40	0,208	148		$p_i=3,29$ *г* ацетамида
		2	65,66	27,80	4,280	154		
		Сумма	67,61	29,20	4,488	153 *	$2,7\cdot10^3$	$p_i=0,525$ *г* ацетамида
Сахароза	Вода	1	5,66	2,1	0,269	128		
		2	28,60	10,4	1,330	128		$p_i=1,30$ *г* сахарозы

		Сумма	34,26	12,5	1,599	128 *	$2,3 \cdot 10^3$	
Бензамид	Вода	1	20,8	7,4	2,060	278		$p_i = 1,46$ *г* бензамида
		2	6,0	4,72	1,299	275		
		3	22,4	4,7	1,335	284		
		Сумма	49,2	16,82	4,694	279 *	$5,02 \cdot 10^3$	
Бэнзамид	Этиловый спирт	1	14	7,6	0,760	100		$p_i = 1,49$ *г* бензамида
		2	20,45	10,2	1,050	103		
		3	24	12,6	1,386	110		
		4	24,6	13,0	1,366	105		
		Сумма	83,05	43,4	4,562	105 *	$4,83 \cdot 10^3$	
Бензамид	Ацетон	1	2,0	14,1	0,384	27,2		$p_i = 1,88$ *г* бензамида
		2	7,75	24,8	0,779	31,3		
		3	20,6	61,5	1,426	23,1		
		Сумма	30,35	100,4	2,589	25,8 *	$1,50 \cdot 10^3$	
Нафталин	Бензол	1	4,45	211,75 (1–4)	0,0962			$p_i = 1,43$ *г* нафталина
		2	13,43		0,343			
		3	14,43		0,551			
		4	23,4		1,021			
		Сумма	55,71	211,75	2,0112	9,50 *		

Продолжение

Природа адсорбента	Адсорбируемый растворитель	Номер опыта	Продолжительность адсорбции, *час*	Вес адсорбированного растворителя, *мг*	Количество выделенного тепла, *кал*	Количество тепла, выделенного на 1 *г* адсорбированного растворителя, *кал*	Количество тепла, выделенного на 1 *г-моль* адсорбированного растворителя, *кал*	Наблюдения (p_i—начальный вес сухого твердого вещества)
Нафталин	Бензол	5	16,25	239,2	0,814			
		6	25,50		1,68			
		Сумма	41,75	239,2	2,494	10,4 *		
		7	19,10	226,2	0,484			
		8	32,4		1,768			
		Сумма	51,50	226,2	2,252	9,96 *		
		Общая сумма	148,96	677,15	6,7572	9,98 *	$0,78 \cdot 10^3$	
	Четыреххлористый углерод	1	15,80	19,35	0,610	31,5		$p_i = 0,29$ *г* нафталина
		2	25,50	25,80	0,925	35,8		
		Сумма	41,30	45,10	1,535	34,0 *	$5,2 \cdot 10^3$	
	Ацетон	1	24,05	98,25	2,883	29,3		$p_i = 1,3$ *г* нафталина
		2	24,60	86,65	2,48	28,6		
		Сумма	48,65	184,90	5,363	29 *	$1,68 \cdot 10^3$	
	Гексан	1	20,40	13,65	ε			$p_i = 1,21$ *г* нафталина
		2	69,0	3,35	ε	0 *	0	
Иод	Сероуглерод	1	23,2	35,7	0,407	11,4 *	$0,8 \cdot 10^3$	$p_i = 0,645$ *г* иода

* Средние значения, полученные делением общего количества тепла на полный вес адсорбированного растворителя.

1. *Адсорбция растворителя на поверхности кристалла*

Эта фаза предшествует растворению. Она соответствует образованию соединения растворенное вещество — растворитель и всегда является экзотермическим процессом. Однако это соединение может происходить после появления фазы насыщенного раствора и даже в процессе его разбавления. В двух последних случаях оно называется сольватацией.

2. *Растворение до насыщения*

Разрушение кристаллической решетки всегда является эндотермическим процессом, и с этим процессом связан максимум или по меньшей мере резкое изменение наклона кривой $Q=f(n)$. Для хорошо растворимых веществ разрушение кристаллической решетки происходит очень быстро и при малых значениях n; максимум слабо выражен и сопровождается глубоким минимумом, вызванным экзотермической сольватацией, которая происходит в процессе разбавления насыщенного раствора. В общем случае для вещества со средней растворимостью разрушение кристаллической решетки является медленным процессом, фаза насыщенного раствора слабо увеличивается с возрастанием n и, если происходит сольватация, вместо максимума может наблюдаться простое изменение наклона кривой $Q=f(n)$. Если сольватация невелика, то наблюдается более или менее четко выраженный максимум.

3. *Разбавление насыщенного раствора*

Разбавление раствора часто является эндотермическим процессом, который может быть усилен, если он сопровождается диссоциацией ранее образованного комплекса растворенное вещество — растворитель. Растворение становится атермическим процессом при достаточно больших разведениях (в этом случае имеют дело с идеальным раствором). Однако если экзотермическая сольватация продолжается в течение некоторого времени, то в начале разбавления может происходить нагревание, а потом охлаждение, что приводит к очень слабому максимуму.

Почти во всех случаях кривые $Q=f(n)$, выражающие количество выделенного тепла Q в зависимости от числа n молей растворителя, приходящегося на 1 *моль* растворенного вещества, проходят через максимум.

Мы изучили несколько частных случаев растворения и получили различные предполагавшиеся типы кривых $Q = f(n)$; описание их дается ниже. Очевидно, что желательно провести дополнительные эксперименты подобного рода, чтобы более глубоко изучить процессы растворения.

4. *Различные типы кривых $Q=f(n)$, выражающих зависимость количества тепла Q, выделенного при соприкосновении n молей растворителя с одним молем растворенного вещества*

1. **Средняя или слабая растворимость.** *Кривая* $Q = f(n)$ на рис. 100 показывает, что сначала происходит нагревание, вызванное адсорбцией растворителя на растворяемом веществе, которое затем сменяется охла-

ждением, связанным с разбавлением. При $n = \infty$ значение Q может быть положительным или отрицательным в зависимости от степени сольватации растворенного вещества.

2. **Хорошо растворимые вещества.** *1-й тип. Нитроцеллобиоза или нитроглюкоза с ацетоном в качестве растворителя* (*Кальве и Моризо, 1943*). Это исследование было предпринято для того, чтобы выяснить различие между калориметрией процесса желатинирования (для нитроцеллюлоз см. гл. IX) и процесса растворения. Нам представлялось целесообразным уменьшить цепочку нитроцеллюлозы на одно, а затем и на два звена C_6, т. е. на группу целлобиозы и группу глюкозы.

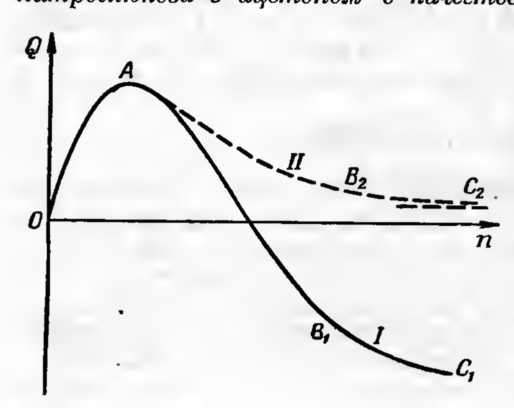


Рис. 100. Кривые $Q = f(n)$ для вещества со средней растворимостью.

OA — нагревание, вызванное адсорбцией до растворения; AB — охлаждение, соответствующее растворению до насыщения раствора; BC — разведение насыщенного раствора. Кривая *I*. Комплекс растворенное вещество — растворитель диссоциирует в растворе (наиболее общий случай водных растворов веществ, таких, как хлористый натрий, мочевина, амиды и др.). Кривая *II*. Комплекс растворенное вещество — растворитель устойчив в растворе (желатинирование нитроцеллюлоз ацетоном).

Полученные результаты представлены ниже в виде цифровых данных и графически на рис. 101.

Из приведенных данных следует, что растворение начинается почти одновременно с началом адсорбции. Тепловой эффект остается положительным в процессе растворения вплоть до насыщения раствора, поскольку соединение растворенного вещества с растворителем происходит длительное время даже при разведении насыщенного раствора вплоть до $n = 7$, а растворение при насыщении является сравнительно медленным процессом.

Количество тепла Q (*кал*), выделяющегося при адсорбции n молей ацетона одним молем тетранитрат-β-метилглюкозы

$n=$	0,104	0,445	0,81	1,13	1,40	1,725	2,09	2,26
$Q=$	82,5	298	552	800	1100	1380	1645	1775
				(Появление жидкой фазы)				
$n=$	2,68	3,07	3,33	3,77	4,23	4,75	4,9	5,75
$Q=$	2150	2465	2670	2980	3300	3950	4200	4800
								(Добавление жидкости)
$n=$	6,0	6,4	6,9	7,6	8,4	9,8	11,25	∞
$Q=$	5160	5280	5400	5420	5400	5150	4850	—4000
				Максимум				

Количество тепла Q (*кал*), выделяющегося при адсорбции n молей ацетона одним молем гептанитрат-β-метилглюкозы

$n=$	0,05	0,88	1,04	1,33	1,77	2,02	2,28	2,87	3,23	3,63	3,92	
$Q=$	41,5	747	923	1240	1620	1810	2070	2595	2850	3195	3420	
				(Появление жидкой фазы)					(Исчезновение твердой фазы)			
$n=$	4,22	4,52	4,73	5,3	5,7	6,7	7,25	7,7	9,4	12,8	17,2	∞
$Q=$	3685	3890	4200	5000	5350	5750	5750	5750	5520	4560	2880	—4000

Энергия адсорбции, приходящаяся на моль адсорбированного ацетона, измеряемая величиной Q/n, в первой стадии процесса (от $n = 0$ до $n = 4$ приблизительно) мала по сравнению с энергией, которая была получена для нитроцеллюлоз; она является величиной порядка 800 *кал* на 1 *моль* ацетона для тетранитрат-β-метилглюкозы и 900 *кал* на 1 *моль* ацетона для гептанитрат-β-метилцеллюлозы, т. е. около 15 *кал/г* адсорбированного ацетона, тогда как для нитроцеллюлоз, как мы обнаружили, этот эффект равен 80 *кал* на 1 *г* адсорбированного ацетона. Это различие

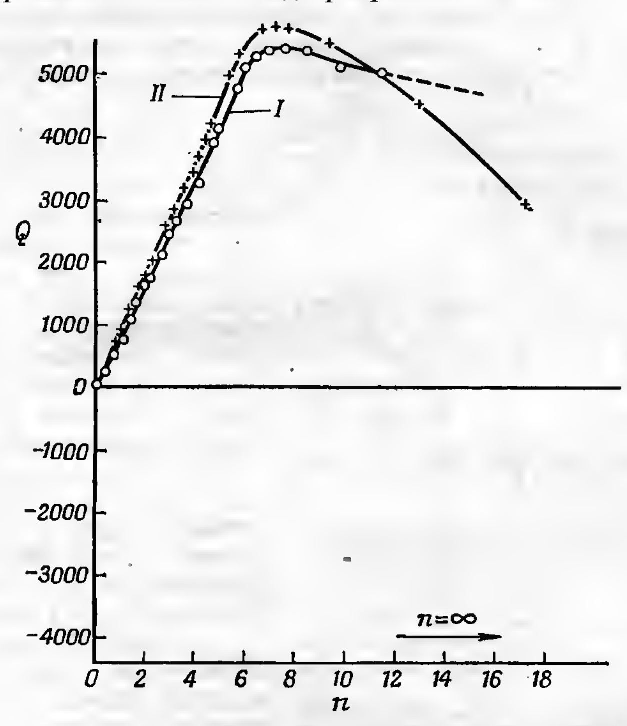


Рис. 101. Кривые $Q = f(n)$, выражающие количество тепла, выделяемого при связывании n молей ацетона одним молем тетранитрат-β-метилглюкозы (*I*) и гептанитрат-β-метилцеллюлозы (*II*).

свидетельствует о том, что для изученных нитратов глюкозы и целлобиозы растворение (эндотермический процесс) накладывается на сольватацию (экзотермический процесс), тогда как нитроцеллюлоза в интервале от $n = 0$ до $n = 4$ только адсорбирует ацетон (экзотермический процесс) без растворения.

Максимум кривых $Q = f(n)$ соответствует окончанию сольватации. Весьма примечательно, что положение максимума при $n = 7$ такое же, как и для нитроцеллюлоз (см. гл. IX), что указывает на сходство этих двух явлений с точки зрения образования ацетонового комплекса.

2-й тип (*разновидность первого типа*): *неполимеризованные бакелиты и ацетон.* Мы имели возможность изучить этот частный случай в процессе проведения более общей работы по исследованию адсорбции ацетона бакелитами (Кальве, 1946). Рис. 102 относится к неполимеризованному бакелиту (катализатором, использованным для конденсации фенол-формальдегидной смеси, был едкий натр). Наблюдаемые тепловые эффек-

ты нельзя относить к молекулярному весу звена C, поскольку нам неизвестны достаточно точно формулы бакелитов; мы относим эти тепловые эффекты к 1 *г* бакелита.

Полученные калориметрические кривые аналогичны кривым для неполимеризованных бакелитов, приготовленных с кислотными катализаторами, такими, как соляная кислота.

Кривая на рис. 102 имеет вначале положительный наклон (60 *кал/г* связанного ацетона) вплоть до x, приблизительно равного 0,1; затем наклон кривой резко уменьшается. Уменьшение теплового эффекта соответствует появлению жидкой фазы. Тепловыделение при соединении бакелита с ацетоном уменьшается за счет поглощения тепла вследствие растворения.

При $x = 0{,}70$ обнаруживают резкий излом калориметрической кривой, который соответствует изменению наклона от 17 до 1 *кал/г* связанного ацетона. Этот излом свидетельствует о резком уменьшении энергии сольватации, однако выделение последней не прекращается полностью, так как наклон остается положительным. Максимум кривой выражен очень слабо, а теплота растворения при бесконечном разведении равна 17,6 *кал/г* бакелита. Тот факт, что теплота разведения равна нулю, начиная с $n = 3$, свидетельствует о том, что соединение бакелита с ацетоном неспособно диссоциировать при разбавлении и раствор можно рассматривать как идеальный.

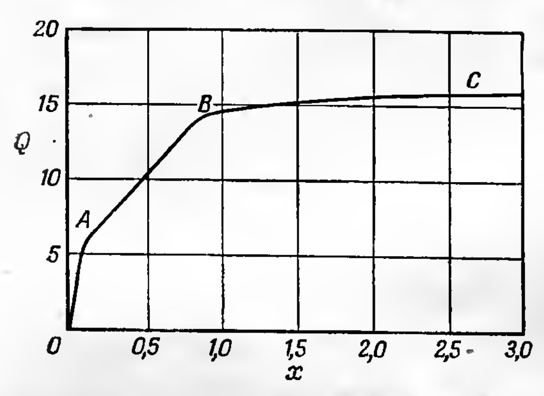


Рис. 102. Система ацетон — неполимеризованный бакелит. Количество тепла, выделяемого при связывании x *г* ацетона одним граммом бакелита.

A — появление жидкой фазы; *B* — конец образования комплекса бакелит — ацетон; *C* — разбавление; максимум выражен очень слабо.

3-й тип. Системы фенол — ацетон и дифенилметан — ацетон (*Кальве, 1944*). Исследование бакелитов привело нас к необходимости изучения систем фенол — ацетон и дифенилметан — ацетон. Действительно, известно, что образование бакелитов начинается с возникновения метиленовых мостиков —CH_2— между двумя молекулами фенола.

Фенол и дифенилметан очень хорошо растворимы в ацетоне, и кривые $Q = f(n)$, которые мы получили для этих веществ, весьма поучительны. Ниже мы воспроизводим выдержки из статьи, посвященной этому исследованию.

Система фенол — ацетон (рис. 103). Растворимость фенола в ацетоне очень велика. Мы измерили ее при 17° и рассчитали, что $n = 0{,}2865$ *моль* ацетона растворяют 1 *моль* фенола. Отсюда не удивительно, что разрушение кристаллической решетки, которое происходит в узком интервале $0 < n < 0{,}2865$, создает отрицательный тепловой эффект, маскирующий положительный эффект образования комплекса растворимое вещество — растворитель.

а) Функция $Q = f(n)$ на этой первой стадии растворения не является линейной. Если бы не существовало начальной адсорбции, то выделение тепла было бы пропорционально количеству образованного раствора,

т. е. пропорционально n. На самом деле получают кривую, наклон касательной к которой в начале координат почти равен нулю. Это свидетельствует о том, что на эффект поглощения тепла вследствие разрушения кристалла и его перехода в состояние насыщенного раствора накладывается весьма значительный положительный тепловой эффект, который может быть лишь результатом образования сольватного комплекса*.

Форма первой части кривой $Q = f(n)$ показывает, следовательно, что в начале растворения происходит нагревание.

б) Это подтверждается тем, что минимум кривой $Q = f(n)$, который соответствует теплоте растворения при насыщении, равен —1550 *кал*,

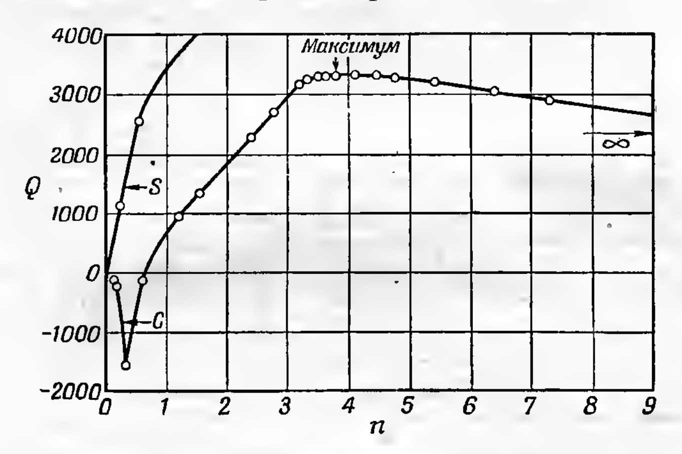


Рис. 103. Система фенол — ацетон. Кривые $Q=f(n)$, выражающие количество тепла, выделяемого при связывании n молей ацетона одним молем фенола.

C — кристаллическое вещество; S — вещество в переохлажденном состоянии.

тогда как теплота плавления фенола равна 2720 *кал*. Эти две величины были бы одинаковы, если бы раствор был идеальным. Теплота сольватации, соответствующая насыщенному раствору, близка к 1170 *кал*.

в) Сделанные выводы еще лучше подтверждаются при изучении дальнейшего хода кривой $Q = f(n)$. При $n > 0{,}2865$, т. е. после полного исчезновения твердой фазы, наблюдается значительный нагрев, затем кривая тепловыделения проходит через максимум с координатами $n = 3{,}8$, $Q = 3360$ *кал*, после чего вплоть до бесконечного разведения следует медленное охлаждение. При бесконечном разведении

$$Q = 2200 \text{ кал}.$$

Нагревание, которое происходит после образования насыщенного раствора, указывает на сольватацию фенола.

Медленное охлаждение, следующее за максимумом, является результатом дисперсии молекул растворенного вещества (отрицательная работа внутреннего давления).

* Мы доказали непосредственно в результате калориметрического опыта существование положительного теплового эффекта, который предшествует растворению фенола в ацетоне, чрезвычайно замедляя поглощение растворителя, но мы не смогли оценить вес связанного растворителя, так как он является величиной порядка ошибки взвешивания.

г) Адсорбция ацетона на переохлажденном феноле. Мы не смогли сохранить длительное время переохлажденный фенол при 17°, чтобы произвести прямые измерения теплот адсорбции ацетона на чистом феноле. Однако мы произвели такие измерения, исходя из ацетоновых растворов, у которых n близко 0,1. Обнаружен значительный нагрев, пропорциональный n, который в начале кривой $Q = f(n)$ соответствует тому же наклону, что и наклон кривой для кристаллического фенола, при значениях n, немного превосходящих соответствующие значения для насыщенного раствора. При $n = 0{,}2865$ $Q = 1170$ *кал*. Сумма $1170 + 1550 = 2720$ *кал* представляет теплоту плавления фенола. Начиная с $n = 2865$, кривые переохлажденного и кристаллического фенола получаются одна из другой простым сдвигом на $\Delta Q = 2720$ *кал*.

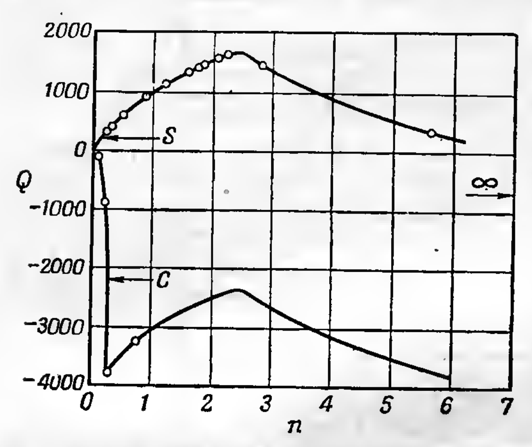


Рис. 104. Система дифенилметан — ацетон. Кривые $Q = f(n)$, выражающие количество тепла, выделяемого при связывании n молей ацетона одним молем дифенилметана.

C — кристаллическое вещество; S — вещество в переохлажденном состоянии.

д) Формула Ле-Шателье, примененная к растворимости фенола в ацетоне при 17°, дает приближенно теплоту растворения при насыщении $L_{\text{раств}}$.

Так как молярная доля фенола в насыщенном при 17° растворе равна 0,7773, а точка плавления фенола 41°, то нетрудно найти $L_{\text{раств}} = 1800$ *кал* вместо полученного нами значения 1550 *кал*.

Система дифенилметан — ацетон (рис. 104). Я провел с этой системой ту же работу, что и с предыдущей, и получил во многом сходные результаты.

Дифенилметан еще лучше растворим в ацетоне, чем фенол. Мной установлено, что при 17° 1 *моль* дифенилметана растворяется в 0,2139 *моля* ацетона. Точка плавления дифенилметана 26,2°, т. е. еще ближе к комнатной температуре, чем у фенола.

а) Первая часть кривой не является прямой линией, и касательная к ней в начале координат почти горизонтальна, как и для системы фенол—ацетон.

б) Минимум кривой соответствует насыщенному раствору. Его координаты $n = 0{,}2139$ и $Q = 3775$ *кал*; теплота плавления равна 4200 *кал* (Международные критические таблицы) и 4100 *кал*, согласно моим измерениям.

Теплота сольватации, соответствующая насыщенному раствору, равна, следовательно, $4100 - 3775 = 325$ *кал*.

в) Именно поэтому я пытался проследить непосредственно от $n = 0$ кривую $Q = f(n)$ для переохлажденного дифенилметана.

Действительно, это вещество легко остается в переохлажденном состоянии при 17° при условии устранения какого-либо перемешивания и отсутствия кристаллических зародышей. Для переохлажденного дифенилметана в процессе адсорбции ацетона обнаруживают выделение тепла, пропорциональное n в начале адсорбции. Для $n = 0{,}2139$ имеем $Q = 325$ *кал*; начиная с $n = 0{,}2139$ кривые для кристаллического и переохлаж-

денного вещества получаются одна из другой простым сдвигом на 4100 *кал* (теплота плавления). Максимум выделения тепла наблюдается при $n = 2{,}4$ (приблизительно) и $Q_{\text{макс.}} = 1700$ *кал* для переохлажденного вещества (2400 *кал* для кристаллического вещества).

Теплота растворения при бесконечном разведении отрицательна (в противоположность тому, что наблюдалось у фенола): -700 ± 100 *кал* для переохлажденного вещества и -4800 ± 100 *кал* для кристаллического вещества.

г) Применение формулы Ле-Шателье к растворимости дифенилметана в ацетоне при 17° дает точное значение теплоты растворения при насыщении: $L_{\text{раств}} = 4100$ *кал**.

Система дифенол — ацетон (Кальве, Себиль, 1947). Относительно большое выделение тепла при фиксации первых молекул ацетона на феноле, равное 5000 *кал/моль* (измерено по наклону кривой dQ/dn

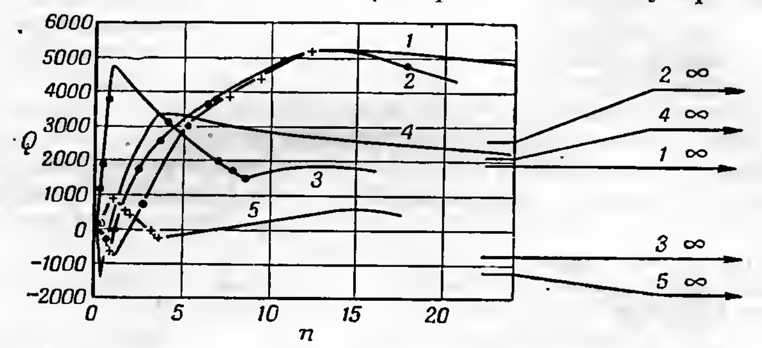


Рис. 105. Кривые $Q = f(n)$, относящиеся к адсорбции ацетона на пирокатехине (*1*), резорцине (*2*), гидрохиноне (*3*), феноле (*4*), пикриновой кислоте (*5*).

в начале координат для адсорбента в переохлажденном состоянии), соответствует величине, которая найдена для «водородной» связи. Следовательно, соединение 1 моля ацетона с 1 молем фенола имеет химическую природу. Чтобы подтвердить это, мы предприняли исследование системы дифенол — ацетон и дополнительно систем пикриновая кислота — ацетон и тринитротолуол — ацетон.

Результаты измерений. В тех случаях, когда величина n лежала в пределах от нуля до значения, несколько превосходящего то, которое соответствует насыщенному раствору, мы работали, производя адсорбцию пара растворителя на растворяемом веществе. При более высоких значениях n мы добавляли непосредственно жидкий растворитель.

Читателю, интересующемуся подробностями измерений, предлагаем обратиться к первоисточнику. Основные результаты измерений представлены на кривых рис. 105.

Исследование кривых $Q = f(n)$. Наклон dQ/dn при $n = 0$.

Молекулярное соединение дифенол — ацетон 1 : 1. Случай пирокатехина и резорцина. Калориметрические кривые для пирокатехина и резорцина во многом подобны друг другу и аналогичны тем, которые были получены для системы фенол — ацетон. Это тип кривых для хорошо растворимых веществ. При очень малых значениях n происходит погло-

* Полученная величина является дифференциальной теплотой растворения в насыщенном растворе, а не теплотой растворения при насыщении. —*Прим. ред.*

щение пара кристаллами без растворения, следовательно, наблюдается нагревание. Однако, начиная с $n \approx 0{,}2$, появляется жидкая фаза, что соответствует охлаждению, причем отрицательный тепловой эффект разрушения кристаллической решетки по абсолютной величине больше эффекта, вызванного образованием комплекса растворенное вещество — растворитель.

При $n = 1{,}04$ (пирокатехин) и $n = 0{,}90$ (резорцин) при 17°, т. е. при составах, соответствующих насыщенным растворам, имеют хорошо выраженный минимум. Начиная с этих значений, отрицательный тепловой эффект, вызванный разрушением кристаллической решетки, прекращается и остается лишь положительный тепловой эффект, обусловленный фиксацией ацетона на растворяемом веществе. Выделение тепла возрастает с увеличением n, пока продолжается образование сольватного комплекса.

Если растворяемое вещество использовали в переохлажденном состоянии, то получали калориметрическую кривую, не имеющую ни максимума, ни минимума вплоть до $n = 1$. Эта кривая имеет вид почти прямой линии, если перенести начало координат в точку с абсциссой, соответствующей насыщенному раствору, и ординатой, равной ординате минимума, оцениваемого молекулярной теплотой плавления. Наклон кривой очень велик и свидетельствует о большом сродстве растворяемого вещества к растворителю. Измерения наклона кривой позволяют, таким образом, определить искомые значения $(dQ/dn)_{n=0}$. Получены следующие результаты.

Пирокатехин. Теплота плавления равна 5430 *кал*, координаты минимума $n = 1{,}04$ и $n = 830$ *кал*:

$$\left(\frac{dQ}{dn}\right)_{n=0} = 4420 \text{ кал.}$$

Резорцин. Теплота плавления равна 5100 *кал*, координаты минимума $n = 0{,}90$ и $Q = 500$ *кал*:

$$\left(\frac{dQ}{dn}\right)_{n=0} = 5090 \text{ кал.}$$

Гидрохинон при 17°. Случай гидрохинона очень отличен от ранее рассмотренных. Это вещество несравненно хуже, чем предыдущие, растворимо в ацетоне. Жидкая фаза не появляется до $n = 1$, насыщенный раствор соответствует $n = 8{,}6$ при 17°. Поэтому измерения $\left(\frac{dQ}{dn}\right)_{n=0}$ можно легко произвести по линейной кривой, рассматриваемой при значениях n от 0 до 1. Находят $(dQ/dn)_{n=0} = 4900$ *кал*.

Начиная с $n = 1$, появляется жидкая фаза, и количество ее возрастает по мере его дальнейшего увеличения; наблюдается охлаждение, которое происходит вплоть до полного исчезновения кристаллов ($n = 8{,}6$).

Из величины $(dQ/dn)_{n=0}$ можно сделать вывод о значительном выделении тепла, которое наблюдается при фиксации первых молекул ацетона на дифенолах (от 4500 до 5100 *кал* в зависимости от опыта). Это позволяет предполагать образование истинного химического соединения, существование которого, между прочим, уже было установлено Шмидлином и Лангом (1910). Эти авторы изучили точки замерзания смесей дифенолы — ацетон и показали существование индифферентных точек, отвечающих соединениям: пирокатехин — ацетон 1 : 1, резорцин — ацетон 2 : 1, гидрохинон — ацетон 1 : 1.

Таким образом, наши измерения находятся в соответствии с результатами Шмидлина и Ланга для пирокатехина и гидрохинона, но противоречат им для резорцина, у которого мы нашли состав комплекса 1 : 1 вместо 1 : 2. Однако состав 1 : 2 у Шмидлина и Ланга относится к температуре —30°, тогда как состав 1 : 1, который мы предлагаем, относится к 17°. Шмидлин и Ланг, между прочим, указывают, что обнаруженное ими соединение является неустойчивым и начинает диссоциировать при температуре замерзания (—30°). Это замечание позволяет объяснить кажущееся расхождение наших результатов с результатами Шмидлина и Ланга.

Пикриновая кислота при 17°. Калориметрическая кривая для пикриновой кислоты также обладает максимумом для состава 1 : 1 и минимумом, соответствующим насыщенному раствору. (n = 3,6).

Наклон кривой в начале координат меньше, чем для фенола (приблизительно 900 *кал*). Усиление кислотного характера молекулы из-за присутствия группы $—NO_2$ не сопровождается увеличением сродства к ацетону.

Изучение кривых $Q = f(u)$ при $n = 1$. Все кривые имеют минимум, соответствующий насыщенному раствору. Это показывает, что сольватация происходит после образования насыщенного раствора. У фенола сольватация прекращается вблизи n = 3, тогда как для дифенолов она продолжается вплоть до n = 12. Наклон кривых между n = 1 и n = 3 почти одинаков для фенола и 1,2- и 1,3-дифенолов (приблизительно 1000 *кал*). Он резко уменьшается для 1,2- и 1,3-дифенолов, начиная с n = 5, и становится равным лишь 300 *кал.*

Эти результаты можно объяснить следующим образом: одна из гидроксильных групп энергично присоединяет первую молекулу ацетона с выделением тепла от 4500 до 5100 *кал*. Образуется истинное, но неустойчивое химическое соединение. Оно присоединяет еще от 2 до 4 молекул ацетона (выделение тепла около 1000 *кал/моль* ацетона). Вторая гидроксильная группа действует потом одна со значительно меньшей энергией, чем первая. Вокруг молекулы дифенола образуется слой молекул ацетона, причем каждый моль ацетона присоединяется с выделением тепла в количестве лишь 300 *кал* вплоть до n = 12. Такой продолжительной сольватации у монофенола не обнаруживают.

Случай гидрохинона несколько отличается от предыдущих. Система является гетерогенной (две фазы) между n = 1 и n = 8,6, и поэтому невозможно определить сольватацию каждой фазы в этих пределах n. Однако можно утверждать, что сольватация происходит приблизительно от n = 8,6 до n = 12, так как за минимумом n = 8,6 на кривой обнаруживают максимум, подобный максимуму у других дифенолов.

Пикриновая кислота. Присутствие группы $—NO_2$ не увеличивает сродства ОН-группы к ацетону, но удлиняет процесс сольватации. При разведении до $n = 12$ обнаруживается также выделение тепла. Затем на кривой появляется очень пологий максимум вблизи $n = 15$.

Тринитротолуол. Чтобы уточнить влияние групп $—NO_2$, мы изучили систему тринитротолуол — ацетон, в которой функция фенола сильно ослаблена и присутствуют три нитрогруппы. Найдено очень малое значение $(dQ/dn)_{n=0}$, равное 380 *кал*, что свидетельствует о слабом сродстве нитрогруппы к ацетону.

Для Q при $n = \infty$ (теплоты растворения при бесконечном разведении) найдены следующие значения:

Фенол	2000 *кал*	Гидрохинон	— 750 *кал*
Пирокатехин	2000 »	Пикриновая кислота	—1200 »
Резорцин	2630 »	Тринитротолуол	—4400 »

Очень заметное охлаждение, которое сопровождает разведение растворов веществ, обладающих функцией фенолов, начиная с $n=5$ для монофенола и $n=12\div15$ для других изученных фенолов, свидетельствует о том, что сольватные комплексы должны диссоциировать при разведении. Однако значение Q_∞ остается завышенным по сравнению с теплотой плавления, которая равна приблизительно —5000 *кал/моль*. Это свидетельствует о существовании даже при бесконечном разведении сольватного комплекса (по-видимому, состава 1 : 1). В противоположность фенолам для тринитротолуола теплота растворения при бесконечном разведении близка к теплоте плавления, а значит сольватация тринитротолуола при бесконечном разведении очень мала.

Выводы. Детальное изучение кривых $Q=f(n)$ для фенола, дифенолов и пикриновой кислоты, несмотря на их кажущуюся сложность, подтверждает установленную нами общую закономерность: в начале процесса

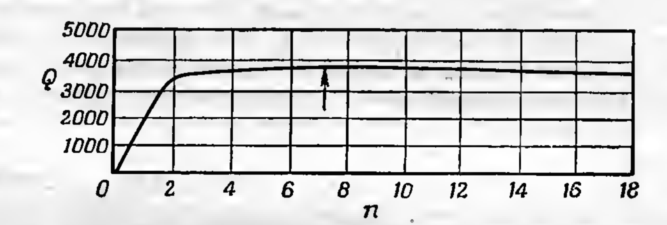


Рис. 106. Кривая $Q = f(n)$ для вещества с очень плохой растворимостью (система тринитроцеллюлоза — этилацетат).

растворения происходит выделение тепла. Для хорошо растворимых веществ это тепловыделение маскируется поглощением тепла, обусловленным быстрым разрушением кристаллической решетки. Однако выделение тепла у таких веществ наблюдается в переохлажденном состоянии, что подтверждается более углубленным изучением всей совокупности записанных кривых $Q=f(n)$.

4-й тип. Вещества с очень малой растворимостью. На рис. 106 представлена кривая $Q=f(n)$ для системы тринитроцеллюлоза — этилацетат. После выделения тепла за счет адсорбции стадия растворения выражается на кривой $Q=f(n)$ очень пологим максимумом и кривая остается почти параллельной оси n.

Для нерастворимых веществ максимум, очевидно, отсутствует и после выделения теплоты адсорбции Q остается строго постоянным.

IV. МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ

Проблема предвидения возможности растворения требует знания изменения свободной энергии вещества в процессе его растворения и энергии активации молекул, находящихся на поверхности кристалла.

Чтобы молекула растворяемого вещества могла оторваться от поверхности кристалла, необходимо сообщить ей дополнительную энергию. Это достигается действием растворителя благодаря тому, что имеет место физическое или химическое взаимодействие между растворяемым веществом и растворителем. Изменение энергии молекулы растворяемого веще-

ства равно разности между энергией R, которая удерживает молекулу в кристаллической решетке, и энергией A, выделяющейся в процессе адсорбции растворителя, т. е.

$$E = A - R.$$

Для растворения необходимо, чтобы соблюдалось соотношение $A \geqslant R$. Тенденция к растворению выражена тем сильнее, чем больше энергия адсорбции, приходящаяся на 1 моль растворяемого вещества.

Энергия адсорбции A, которая входит в предыдущее соотношение, связана с максимальным числом молекул растворителя, адсорбированных одной молекулой растворяемого вещества. Если рассматривать только мономолекулярную пленку, все молекулы которой имеют одинаковую энергию адсорбции, и если эта пленка соответствует связыванию A_1 молекул растворителя одной молекулой растворяемого вещества, то имеем

$$A = \lambda A_1,$$

где A_1 — величина dQ/dn в начале адсорбции.

Что касается величины R_1, то мы видели, что ее можно получить с хорошим приближением, измеряя молярную теплоту плавления при температуре растворения.

Кинетика растворения сама по себе связана со скоростью диффузии молекул растворяемого вещества в растворе (Кальве, 1938) и может быть также изучена в наших микрокалориметрах.

ГЛАВА

IX

АДСОРБЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ЖЕЛАТИНИЗАТОРОВ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Калориметрические кривые $dQ/dt = f(t)$, выражающие термокинетику адсорбции, и кривые $Q = f(n)$ (где n — число молекул, адсорбированных одним звеном C_6 молекулы растворяемого вещества) имеют те же характерные особенности, которые были выявлены при изучении адсорбции ацетона на нитроцеллюлозах. Здесь мы рассмотрим другие растворители или желатинизаторы целлюлозы: алкилацетаты, метилнитраты, смесь спирта с эфиром. Мы проследим также влияние степени нитрования и степени полимеризации используемой нитроцеллюлозы.

Опытные данные позволяют сделать выводы о химической природе адсорбции, о структуре нитроцеллюлоз, о величине сродства растворяемое вещество — растворитель, о величине энтропии набухания и растворения.

Затем мы познакомимся с нашими исследованиями других макромолекулярных веществ (бакелитов и поливинилхлоридов) и покажем, каким образом микрокалориметрия медленных процессов может способствовать познанию макромолекулярных веществ.

В качестве основного объекта исследования макромолекулярных веществ нами были выбраны нитраты целлюлоз и их желатинизаторы или растворители.

В качестве исходного вещества мы взяли вещество, структура которого известна лучше других и которое можно было исследовать в контакте с научными учреждениями, специально оборудованными для изучения подобных материалов. Такими учреждениями были Центральная лаборатория порошков, а также Центральная лаборатория государственной химической службы, руководимая в начале наших работ видным французским специалистом по нитроцеллюлозе Демару, а затем Шеденом; мы встретили поддержку и помощь квалифицированных исследователей, занимающихся этими проблемами. Только благодаря помощи этих двух национальных научных центров мы смогли завершить наши работы.

А. НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1. АДСОРБЦИЯ АЦЕТОНА НА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗАХ (КАЛЬВЕ, ИЗАК, 1941; КАЛЬВЕ, 1942, 1945)

Мы использовали ту же методику, которая была описана ранее при изучении адсорбции жидких растворителей на растворимых веществах после промежуточного перехода в парообразное состояние. Мы применяли прибор, изображенный на рис. 86, помещая образец нитроцеллюлозы S в центральную трубку F, закрытую краном, а ацетон в кольцеобразное пространство L между трубкой F и камерой. Взвешивание трубки F производилось до и после адсорбции.

Результаты. Механизм желатинирования и растворения нитроцеллюлоз значительно отличается от механизма растворения нитрата глюкозы, который является составным элементом нитроцеллюлозы.

Это видно из непосредственно записанных термокинетических кривых $dQ/dt = f(t)$ и из кривых $Q = f(n)$, выражающих количество тепла, выделяемого при адсорбции n молекул ацетона одним звеном C_6 нитроцеллюлозы.

Термокинетические кривые $dQ/dt = f(t)$. Как мы ни уменьшали скорость адсорбции, регулируя кран R, закрывающий адсорбционную трубку F, нам не удалось получить площадок, ограниченных изломом, свидетельствующим о конце образования мономолекулярной пленки, подобно тому как это наблюдалось для растворимых и нерастворимых кристаллических веществ. Кривые следуют почти экспоненциальному закону без сколько-нибудь значительных изломов. Поэтому таким путем нельзя было измерить удельную поверхность образца нитроцеллюлозы. Мы наблюдали продолжительную адсорбцию, механизм которой отличается от механизма адсорбции паров на кристаллах.

Как показано в гл. VII, экспоненциальная форма записанных кривых (сколь бы ни была мала скорость адсорбции) является специфическим признаком химической адсорбции, которая характеризуется неподвижностью адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Как следствие, имеет место пропорциональность скорости адсорбции незанятой части σ поверхности адсорбента:

$$\sigma = e^{-kt}.$$

Кривые $Q = f(n)$, *выражающие количество тепла* Q, *выделяющегося при адсорбции* n *молей ацетона одним звеном* C_6 *нитроцеллюлозы при* 17°. Рассмотрим детально лишь результаты для одной кривой $Q = f(n)$, относящейся к адсорбции ацетона на образце нитрорами* с содержанием азота 11,47% (молекулярный вес звена C_6 = 256,6).

Так как при $n = 7$ скорость адсорбции мало отличается от нуля, то для проведения опыта приходится прибавлять жидкий ацетон.

Мы брали 300 *мг* нитрорами с содержанием 11,47% азота; вес адсорбированного ацетона в ходе каждого опыта варьировался от 4 до 40 *мг*; продолжительность адсорбции от $n = 0$ до $n = 3$ составляла приблизительно 150 *час* при температуре 17°.

На рис. 107 графически представлены результаты, приведенные в табл. 1, а также результаты, относящиеся к адсорбции ацетона при 17° на нитрорами с содержанием 14% азота (молекулярный вес звена

* Продукт, получаемый нитрованием целлюлозы из волокна рами (китайской крапивы — *Bochmeria nivea*).— *Прим. ред.*

$C_6 = 295$). Кривая адсорбции пара прерывается в этом случае при $n = 3{,}5$, так как скорость адсорбции для данного образца тринитроцеллюлозы

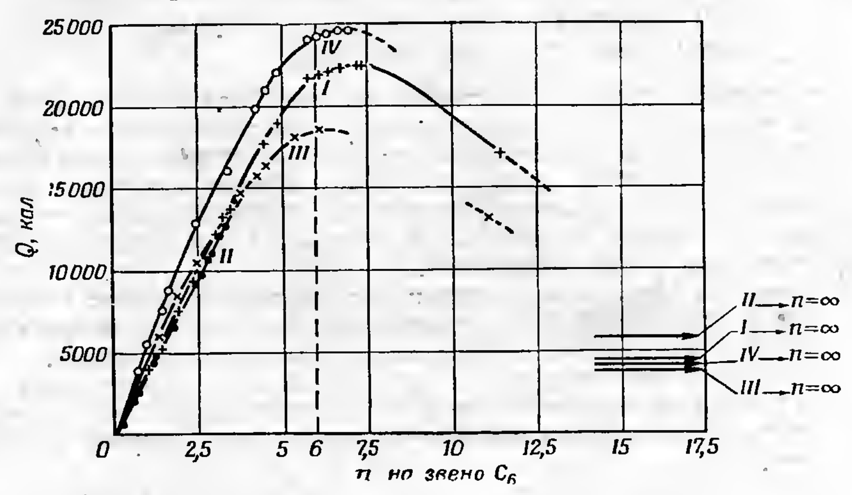


Рис. 107. Кривые $Q = f(n)$, выражающие зависимость количества выделяющегося тепла Q (*кал*) от числа n молей ацетона, связанного одним звеном C_6 нитроцеллюлозы.

I — нитрорами с содержанием 11,47% азота; *II* — нитрорами с содержанием 14,0% азота; *III* — пленка с содержанием 11,5% азота; *IV* — пленка с содержанием 14,0% азота.

становится слишком малой, чтобы ее можно было измерить калориметрическим методом.

Таблица 1

Число n молей адсорбированного ацетона на C_6	Количество выделившегося тепла Q *кал*	Наблюдения
1,180	4 850	
1,893	7 710	$\frac{dQ}{dn} = 4100$
2,319	9 595	
2,950	12 095	
3,381	13 730	$\frac{dQ}{dn}$ медленно уменьшается от 4100 до 3000
3,630	14 580	
4,495	17 734	
4,879	19 017	
5,841	21 835	
6,002	22 053	
6,189	22 150	
6,441	22 260	
6,835	22 440	$\frac{dQ}{dn} = 460$
7,293	22 655	
7,378	22 690	Максимум Q
10,024	22 645	
14,022	17 192	
21,614	14 625	
2212,0	4 490	Прибавление жидкого ацетона

Графически показаны и результаты, относящиеся к адсорбции ацетона на двух пленках, содержащих 11,5 и 14% азота.

Теплоты растворения при бесконечном разведении в каждом случае отмечены стрелками с индексом $n = \infty$.

Анализ кривых $Q = f(n)$. 1. От $n = 0$ до $n = 3$ кривая $Q = f(n)$ является почти прямой, проходящей через начало координат и имеющей среднее значение 4,1 *ккал* на 1 моль ацетона.

Для $n = 0$ наклон кривой dQ/dn близок к 5000 *кал* на 1 моль ацетона для нитрорами и несколько выше для пленок (около 6000 *кал*).

При $n = 1$ на калориметрической кривой не отмечается никаких особенностей, кроме слабого уменьшения dQ/dn. которое в начале координат имеет несколько большую величину.

Последний результат представляет интерес, так как, по данным рентгенографических исследований Демару и Матье (1934, 1935, 1938) и Петипа (1940), для состава 1 : 1 (т. е. 1 моль желатинизатора на одно звено C_6) наблюдается изменение структуры. При $n = 2$ рентгенографическое исследование не может быть продолжено, так как рентгенограммы становятся расплывчатыми и их нельзя использовать. Калориметрические кривые имеют преимущество в том отношении, что позволяют изучить адсорбцию пара вплоть до ее максимального значения ($n = 7$).

2. Тепловой эффект несколько уменьшается от $n = 3$ до $n = 6$. Для нитрорами с содержанием 11,47% азота dQ/dn изменяется от 4,1 до 3,9 *ккал* на 1 моль ацетона, фиксированного звеном C_6.

3. При $n = 6$ наблюдается резкое изменение dQ/dn. Так, для нитрорами с 11,47% азота тепловой эффект уменьшается от 3,0 до 0,46 *ккал* на 1 моль ацетона, фиксированного звеном C_6.

Максимум кривой наблюдается при n, несколько большем 7, 5 для нитрорами с 11,47% азота, и при n, близком к 7 для пленки, содержащей 14% азота. Этот максимум отвечает 22,6 *ккал* для нитрорами с содержанием 11,5% азота, 24,7 *ккал* для пленки с содержанием 11,5% азота и 18,6 *ккал* для пленки с содержанием 14% азота.

Столь значительные тепловые эффекты позволяют предполагать образование химического соединения между нитроцеллюлозой и ацетоном. Это противоречит данным Каргина и Папкова (1933), которые показали, что полная теплота растворения является большей частью теплоты, выделяемой при добавлении ацетона, и предложили формулу соединения нитроцеллюлоза — ацетон состава 1 моль ацетона : 1 группа NO_2.

4. За максимумом кривой $Q = f(n)$ адсорбция пара становится чрезвычайно медленной, и ее нельзя оценить. Чтобы иметь возможность продолжить калориметрическую кривую, следует прибавлять жидкий ацетон. Тогда наблюдают интенсивное охлаждение; полная теплота растворения (при бесконечном разведении) остается положительной и равна 5750 и 4500 *кал* на одно звено C_6 для нитрорами с содержанием соответственно 14 и 11,5% азота; для пленок с содержанием 11,5 и 14% азота она равна соответственно 3850 и 4280 *кал*.

Адсорбция ацетона на чистой целлюлозе. При изучении адсорбции ацетона на нитрорами и пленках нитроцеллюлозы мы установили, что величина dQ/dn почти не зависит от степени нитрования целлюлозы. Это побудило нас измерить количество тепла, выделяемого при адсорбции 1 моля ацетона на чистой ненитрованной целлюлозе. Клетчатка не растворима в ацетоне, но способна адсорбировать ацетон при 17° до 10% от собственного веса. Как и для нитроцеллюлоз, мы обнаружили, что тепловой эффект составляет примерно 5000 *кал* на 1 моль адсорбированного ацетона. Этот

результат подтверждает ранее сделанный вывод о том, что теплота, выделяющаяся в начале адсорбции ацетона на нитроцеллюлозе, не зависит от числа групп NO_2, содержащихся в целлюлозном скелете; она равна приблизительно 5000 *кал* на 1 моль адсорбированного ацетона, даже когда степень нитрования равна нулю.

Выводы из предыдущих экспериментальных результатов

1. *Адсорбция ацетона на нитроцеллюлозах является химической адсорбцией и, весьма вероятно, вызвана образованием водородной связи.*

а) Форма непосредственно записываемых термокинетических кривых позволяет предвидеть химический процесс соединения ацетона с атомом или группой атомов, являющихся частью звена C_6.

б) Обнаружено, что тепловой эффект в начале адсорбции равен 5000 *кал* на 1 моль адсорбированного ацетона для нитрорами и около 6000 *кал* на 1 моль адсорбированного ацетона для пленок (6200 *кал* для пленок с содержанием азота 14% и 5900 *кал* для пленок с содержанием азота 11,5%). Это значение (6000 *кал* на 1 моль ацетона) точно совпадает с тем, которое обычно наблюдают при образовании водородной связи. Отсюда можно предполагать, что молекулы ацетона связываются с водородными атомами нитроцеллюлоз.

Несколько меньшие значения теплот растворения для волокон по сравнению с соответствующими значениями для пленок мы объясняем явлением поглощения тепла вследствие нарушения правильности кристаллической решетки, которое наблюдается в начале адсорбции.

в) Существование максимума выделения тепла при $n = 7$ для тринитроцеллюлоз и при n, несколько большем 7, 5 для динитроцеллюлоз, соответствует числу свободных водородных атомов звена C_6, которое равно 7 для тринитроцеллюлозы и 8 для динитроцеллюлозы. Это замечательное совпадение наряду с ранее сообщавшимся фактом независимости теплоты адсорбции ацетона от числа групп NO_2 подтверждает образование ацетон-водородных связей.

Излом кривой $Q = f\ (n)$, который наблюдается при $n = 6$, можно объяснить большими затруднениями, которые возникают при фиксации двух молекул ацетона вблизи первичного атома углерода, что приводит к более значительному расхождению цепей нитроцеллюлозы.

2. *Набухание в процессе желатинирования.* Уменьшение количества тепла, выделяемого на 1 моль ацетона, фиксированного одним звеном C_6, обнаруживаемое, начиная с $n = 2$ или 3, является следствием набухания нитроцеллюлозы. Энергия набухания ($-\Delta H_g$) может быть измерена по разности ординат точек с абсциссой n, расположенных на кривой $Q = f(n)$ и на касательной к этой кривой, проходящей через начало координат. Наблюдается изменение энтропии набухания $-\frac{\Delta H_g}{T}$, эволюцию которого легко проследить на кривой $Q = f\ (n)$ вплоть до максимума этой кривой.

Если допустить, что целлюлоза и ее эфиры имеют частично аморфную, а частично кристаллическую структуру, то возможно, что фиксация ацетона легче происходит на аморфных участках, чем на кристаллических, и набухание отчетливо проявляется лишь при проникновении ацетона внутрь кристаллической решетки. Знание величины n, для которой функция $Q = f\ (n)$ перестает быть линейной, значительно отклоняясь от каса-

тельной, проходящей через начало координат, позволяет, следовательно, приближенно рассчитать степень кристаллизации вещества. Мы не проводили таких исследований, несмотря на то, что они представляют несомненный интерес.

3. *Влияние степени полимеризации*. Охлаждение, вызванное растворением геля, которое наблюдается при значениях n, превосходящих максимум кривой $Q = f(n)$, тем больше, чем меньше степень полимеризации. Действительно, мы видели, что полная теплота растворения нитроцеллюлозы в ацетоне равна приблизительно 5700 *кал* на одно звено C_6 для тринитроцеллюлозы, тогда как для тетранитрат-β-метилглюкозы она равна —4000 *кал* на одно звено C_6. Мы установили, что первая величина уменьшается по мере сокращения степени полимеризации. Эти измерения являются очень тонкими, так как необходимо сравнивать образцы одинаково нитрованные, но имеющие различную степень полимеризации. Нам кажется, однако, весьма интересным провести такую работу, так как она позволит оценить степень полимеризации простым измерением полной теплоты растворения.

II. АДСОРБЦИЯ АЦЕТОЭФИРОВ НА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗАХ (КАЛЬВЕ, 1943, 1944)

Мы провели калориметрическое исследование желатинирования нитроцеллюлоз ацетоэфирами, аналогичное тому, которое было выполнено

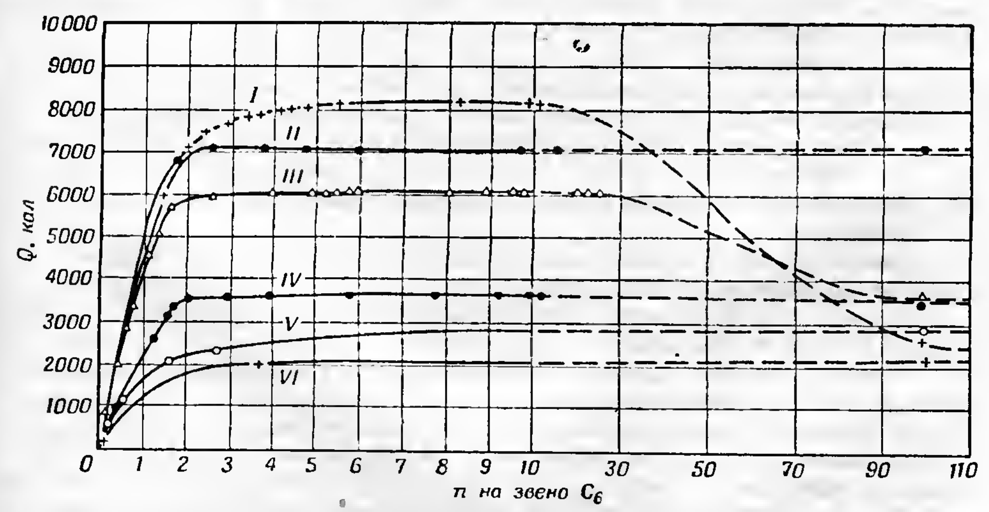


Рис. 108. Количество тепла Q, выделяющегося при связывании n молей ацетоэфиров одним звеном C_6 нитрорами.

I — метилацетат и динитрорами; *II* — метилацетат и тринитрорами; *III* — этилацетат и динитрорами; *IV* — этилацетат и тринитрорами; *V* — пропилацетат и динитрорами; *VI* — *н*-бутилацетат и динитрорами.

Примечание. Масштаб по оси абсцисс уменьшен в 10 раз, начиная с $n = 10$.

раньше с ацетоном в качестве желатинизатора. Это исследование является продолжением работ Петипа (1943), которая изучила эволюцию рентгенограмм нитрорами в процессе последовательной фиксации ацетоэфиров, а также измерила давление пара полученных гелей. Выводы Петипа объясняют полученные нами данные.

Мы изучили в микрокалориметре желатинирование нитрорами с содержанием 14% азота (тринитрорами) и 11,5% азота (динитрорами) метил- и этилацетатом и желатинирование нитрорами с содержанием 11,5% азота пропил- и *н*-бутилацетатом.

Читателю, интересующемуся деталями измерений и количественными результатами, рекомендуем обратиться к первоисточнику. На рис. 108 графически представлены основные результаты измерений.

Исследование кривых $Q = f\ (n)$. Эти кривые во многом напоминают те, которые были получены для метилнитрата как желатинизатора.

а) *Наклон кривых в начале координат.* Наклон кривых dQ/dn в начале координат уменьшается с увеличением длины углеродной цепи желатинизатора. Производная dQ/dn имеет величину 5,3 *ккал* на 1 моль эфира для метилацетата, 5,0 *ккал* на 1 моль эфира для этилацетата, 3,5 *ккал* на 1 моль эфира для пропилацетата и приблизительно 1 *ккал* на 1 моль эфира для *н*-бутилацетата.

Это свидетельствует о том, что сродство желатинизатора к нитроцеллюлозе уменьшается по мере увеличения ее молекулярного веса.

Прямолинейный участок в начале калориметрических кривых тем меньше, чем длиннее углеродная цепочка желатинизатора. Кривая имеет затем выпуклость, обращенную в сторону больших значений n, и тем больше отклоняется от касательной, проходящей через начало координат, чем больше молекулярный вес желатинизатора. Мы объясняем это явление набуханием нитроцеллюлозы.

б) *Резкое изменение наклона кривых* $Q = f\ (n)$. При значениях n от 1,5 до 2 (вместо 6 для ацетона) наблюдается резкое изменение наклона кривой.

в) *Максимум кривых* $Q = f\ (n)$. Максимум кривой $Q = f\ (n)$ выражен тем резче, чем меньше молекулярный вес желатинизатора.

Положение максимума определяется следующими данными:

Для динитроцеллюлоз и метилацетата n = от 7 до 8, $Q = 8{,}17$ *ккал*,

Для этилацетата n = от 7 до 8, $Q = 6{,}1$ *ккал*.

Максимум почти не наблюдается для пропил- и *н*-бутилацетатов.

Для тринитроцеллюлоз.

Максимум отсутствует для метилацетата, в котором тринитроцеллюлоза не растворима (особый случай).

Этилацетат имеет очень слабовыраженный максимум при n, равном от 7 до 8, и $Q = 3{,}67$ *ккал*.

Заметим, что для одного и того же желатинизатора ордината максимума у тринитроцеллюлоз меньше, чем у динитроцеллюлоз. Одинаковый результат мы получили только с метилнитратом как желатинизатором.

г) *Нисходящий участок кривых* $Q = f\ (n)$. Охлаждение, которое проявляется при более глубоком связывании эфира, очень заметно, начиная с $n > 10$ для метил- и этилацетатов и динитроцеллюлозы. Это охлаждение очень мало для этилацетата и тринитроцеллюлозы и практически отсутствует в случаях с пропил- и *н*-бутилацетатами.

Кривая для метилацетата и тринитроцеллюлозы резко отличается от других в том отношении, что, начиная с $n = 2{,}5$, теплота погружения не зависит от количества эфира, находящегося в контакте с тринитроцеллюлозой. Эта теплота погружения постоянна и равна 7,075 *ккал*. Она очень велика по сравнению с теплотами растворения при бесконечном разведении для всех других изученных случаев.

д) *Теплота растворения при бесконечном разведении.* Теплоты растворения при бесконечном разведении всегда положительны и имеют всегда

одинаковую величину, как указано ниже (в *ккал*):

	Динитроцеллюлоза	Тринитроцеллюлоза
Метилацетат	2,63	7,075 (погружение без растворения)
Этилацетат	3,675	3,6
Пропилацетат	2,90	
н-Бутилацетат	2,10	

Интерпретация экспериментальных данных

а) *Нисходящий участок кривых* $Q = f\ (n)$. Чтобы объяснить эту часть кривой, обратимся к работе Петипа (1943), посвященной изучению эволюции рентгенограмм нитроцеллюлоз в процессе связывания желатинизатора. Чтобы желатинирование стало возможным, необходимо раздвижение цепей глюкозы. Петипа показала, кроме того, что раздвижение цепей глюкозы тем больше, чем длиннее углеродная цепочка желатинизатора. Набухание абсорбента сопровождается энергией абсорбции, которая уменьшает теплоту образования соединения растворяемое вещество—растворитель. Это объясняет, почему кривая $Q = f\ (n)$ отклоняется от своей касательной тем больше, чем длиннее углеродная цепочка желатинизатора. Малое значение dQ/dn в начале адсорбции, найденное для *н*-бутилацетата, может быть объяснено набуханием, которое возникает с самого начала в связи со значительным размером молекул желатинизатора.

б) *Максимумы кривых* $Q = f\ (n)$. Примечательно, что максимумы имеются при тех же значениях n, что и в случае ацетона (n равно от 7 до 8). Это постоянное значение, которое соответствует числу атомов водорода в звене C_6, объясняется существованием водородных связей с желатинизатором.

в) *Частный случай нерастворимости тринитроцеллюлозы в метилацетате*. Мы объясняем это любопытное явление следующим образом.

Решетка тринитроцеллюлозы более рыхлая, чем динитроцеллюлозы, и позволяет свободно проникать метилацетату, который является ацетоэфиром с минимальным размером молекулы. Адсорбция происходит без набухания и без разрушения кристаллической решетки. Отсюда большая теплота погружения без растворения.

Этот факт, по-видимому, показывает, что термодинамическое условие растворения, о котором мы говорили в предыдущей главе, является необходимым, но не достаточным. Для того чтобы произошло желатинирование, а потом и растворение, необходимо, чтобы кристаллическая решетка имела подходящие размеры элементарной ячейки: не слишком маленькие и не слишком большие.

III. АДСОРБЦИЯ МЕТИЛНИТРАТА НА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗАХ (КАЛЬВЕ, КУТЕЛЬ, 1942, 1944)

Это исследование было предпринято в связи с существованием двух типов желатинизаторов:

1) желатинизаторы, действующие благодаря химическому сродству, например ацетон;

2) желатинизаторы, не имеющие химического сродства к целлюлозе, но действующие благодаря подобию структуры, например метилнитрат.

Методика эксперимента. Методика была аналогична той, которая описана в начале опытов по адсорбции. Однако адсорбция пара в этом случае замедляется гораздо раньше, чем у ацетона, и поэтому мы вынуждены были добавлять жидкий желатинизатор. В начале процесса желатинирования эта процедура не применима, так как реакция осуществляется слишком быстро в момент падения капель желатинизатора; она становится приемлемой на той стадии желатинирования, когда может происходить диффузия вводимой жидкости. Мы применили капиллярный счетчик капель, помещенный внутрь калориметра и управляемый снаружи.

Погружение значительных количеств нитрорами в желатинизатор проводилось так же, как и для ацетона: хлопок погружали в стаканчик со ртутью, который был покрыт слоем метилнитрата; при помощи никелевой нити хлопок в желаемый момент извлекался из ртути (см. рис. 50).

Результаты. Полученные экспериментальные результаты графически представлены на рис. 109.

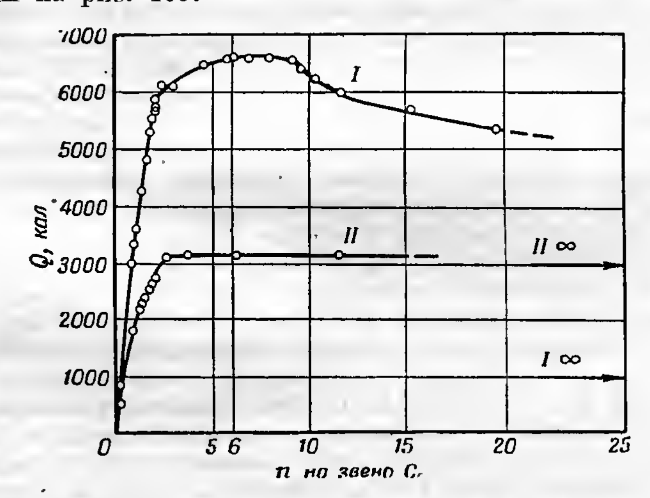


Рис. 109. Количество тепла Q, выделяющегося при связывании n молей метилнитрата одним звеном C_6.

I — нитрорами с содержанием 11,5% азота; *II* — нитрорами с содержанием 14,0% азота. Теплота погружения нитрорами в большое количество метилнитрата обозначена символом ∞.

По-видимому, тринитроцеллюлоза не подвергается действию метилнитрата, в котором она практически нерастворима. Напротив, динитроцеллюлоза легко желатинируется при $n > 6$; она становится тогда прозрачной, смачивает стекло и прилипает к нему. Динитроцеллюлоза очень малорастворима в метилнитрате.

2. Тепловые эффекты в начале адсорбции таковы:

Для тринитроцеллюлозы . .	34,9	*кал*	на 1 *г*	связанного	метилнитрата
Для динитроцеллюлозы . .	81	»	на 1 *г*	»	»
Для целлюлозы	110	»	на 1 *г*	»	»

Тепловые эффекты изменяются обратно пропорционально степени нитрования.

3. Кривая $Q = f(n)$ в случае динитроцеллюлозы имеет максимум при значении n между 7 и 8. Этот максимум соответствует $Q = 6{,}70$ *ккал*.

Наоборот, для тринитроцеллюлозы наблюдают, начиная с $n = 4$, площадку, для которой $Q = 3{,}1$ *ккал*.

Выводы. Эти результаты показывают, что по отношению к нитроцеллюлозам метилнитрат ведет себя подобно ацетоэфирам и различие между желатинизаторами двух типов незначительно; максимум на кривых соответствует одному и тому же значению n во всех случаях.

IV. ЖЕЛАТИНИРОВАНИЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗ СМЕСЬЮ СПИРТ—ЭФИР (КАЛЬВЕ, 1946)

Смеси спирта с эфиром обладают интересной способностью растворять нитроцеллюлозы, степень нитрования которых находится в некоторых определенных пределах, тогда как нитроцеллюлозы не растворимы в каждой из составных частей смеси, взятых в чистом виде.

Мы попытались найти объяснение этому явлению, для чего произвели следующие микрокалориметрические измерения:

1) теплот смешения спирта с эфиром;

2) теплот адсорбции спирта и эфира на нитроцеллюлозах;

3) теплот, выделяющихся при постепенном погружении нитроцеллюлоз в чистые спирт и эфир и в смеси этих двух жидкостей.

1. Первый эффект был рассмотрен в гл. II этой части книги как пример изучения теплот смешения летучих веществ. Напомним, что смешение спирта с эфиром происходит с поглощением тепла, что можно объяснить происходящей в момент смешения диссоциацией молекулярных агрегатов, которые существуют в чистых спирте и эфире. Получающиеся при этом неассоциированные молекулы имеют большую активность по отношению к нитроцеллюлозам.

2. Теплоты адсорбции спирта и эфира на нитроцеллюлозах. Методика измерения теплот адсорбции та же, что и при изучении адсорбции ацетона.

В начале адсорбция происходит достаточно быстро, сопровождаясь хорошо измеримыми тепловыми эффектами (вплоть до $n = 0{,}2$). Затем адсорбция сильно замедляется. Установлено, что вначале кривая $Q = f(n)$ является почти линейной, и это позволяет легко измерить dQ/dn при $n = 0$.

Найденные значения приведены ниже:

	Адсорбент	dQ/dn при $n=0$ (в *кал*)
Этиловый спирт	Динитроцеллюлоза	1800
	Тринитроцеллюлоза	1300
Диэтиловый эфир	Динитроцеллюлоза	3370
	Тринитроцеллюлоза	2500

Нетрудно видеть, что теплота, выделяющаяся при адсорбции чистых жидкостей, которые не являются растворителями, намного меньше, чем в случае хороших желатинизаторов нитроцеллюлоз, таких, как ацетон, для которого получено значение $dQ/dn = 5000$.

Если полагать, что молекулы спирта и эфира могут одновременно соединяться с двумя различными группами звена C_6 без взаимных помех, то находят, что полное количество тепла, выделяющегося при такой ассоциации, для динитроцеллюлоз превышает 5000 *кал*, а для тринитроцеллюлоз равно лишь 3800 *кал*. Действительно, помимо водородных связей.

следует учитывать неэтерифицированную группу OH в звене C_6 динитроцеллюлозы.

3. Теплота погружения нитроцеллюлоз в смесь спирта с эфиром. Измерения производились в приборе, схематически изображенном на рис. 51.

Записанные кривые тепловыделение — время показывают, что уже в момент погружения происходит интенсивное нагревание, которое отражается на кривой очень резким максимумом. Это нагревание затем ослабевает, но продолжается, однако, в течение всего растворения (несколько часов).

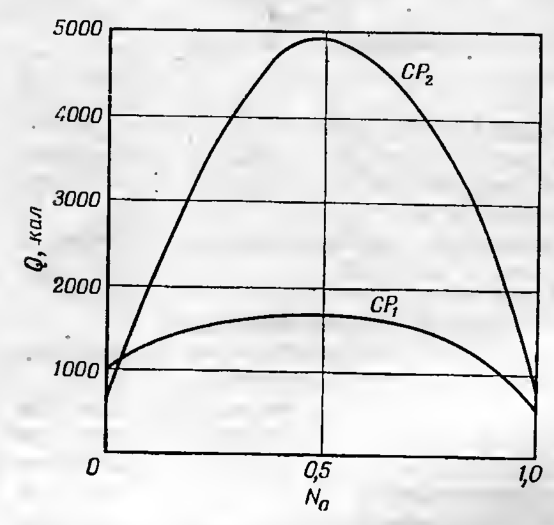


Рис. 110. Кривые, выражающие теплоту погружения нитрорами с содержанием 14,0% азота (CP_1) и с содержанием 11,5% азота (CP_2) в большое количество смеси спирта с эфиром, в которой молярная доля спирта равна N_a (значения теплот отнесены к 1 *г-моль* звена C_6 нитрорами).

Когда растворения не происходит, то наблюдают лишь очень непродолжительное нагревание (несколько минут), дающее на кривой резко выраженный максимум.

На рис. 110 теплоты погружения нитрорами, содержащего 14,0% азота (CP_1) и 11,5% азота (CP_2), в большое количество смеси спирта с эфиром представлены как функция молярной доли N_a спирта в этой смеси.

Эти кривые имеют непрерывный ход. В точках с абсциссой N_a, для которых смесь спирт — эфир становится растворителем или перестает им быть, не наблюдается никакой аномалии.

Они имеют максимум при $N_a = 0{,}5$; этот максимум выражен очень резко для динитроцеллюлоз (CP_2) и соответствует приблизительно 5000 *кал*; напротив, для тринитроцеллюлоз максимум очень пологий (1650 *кал*).

В чистых спирте и эфире выделение тепла сравнительно мало. Оно равно 800 *кал* для CP_2 в чистых спирте и эфире, а для CP_1 равно 1000 *кал* в эфире и 600 *кал* в спирте.

Выводы. Повышенное значение теплоты погружения динитроцеллюлозы в эквимолярную смесь спирта с эфиром (5000 *кал*) по сравнению с соответствующим значением для тринитроцеллюлозы (1650 *кал*) объясняется разницей в растворимости этих двух нитроцеллюлоз. Эта разница может быть объяснена образованием химического соединения одной из компонент смеси (вероятно, спирта) со свободной гидроксильной группой динитроцеллюлозы, тогда как другая компонента смеси соединяется с остальной частью звена C_6.

Б. БАКЕЛИТЫ

Калориметрическое исследование адсорбции ацетона на различных образцах бакелитов. Отсылаем читателя к первоисточнику (Кальве, Даль-

бер, Шеден, 1946) для ознакомления со способами приготовления образцов, изученных нами в микрокалориметре.

Это исследование адсорбции ацетона проводилось на следующих образцах:

1) неполимеризованный бакелит (катализатор едкий натр);
2) полимеризованный бакелит (катализатор едкий натр);
3) частично полимеризованный бакелит (катализатор едкий натр);
4) неполимеризованный бакелит (катализатор соляная кислота);
5) полимеризованный бакелит (катализатор H_3PO_2);
6) паракрезол.

Опыты проводились в приборе, аналогичном тому, который мы применяли при изучении нитроцеллюлоз в качестве адсорбентов.

Мы получили кривые (рис. 111), выражающие количество выделенного тепла как функцию массы *x* *г* ацетона, связанного с 1 *г* бакелита. Мы не относили эти количества тепла к молекулярному весу звена C_6, так как нам известны достаточно точно формулы бакелитов.

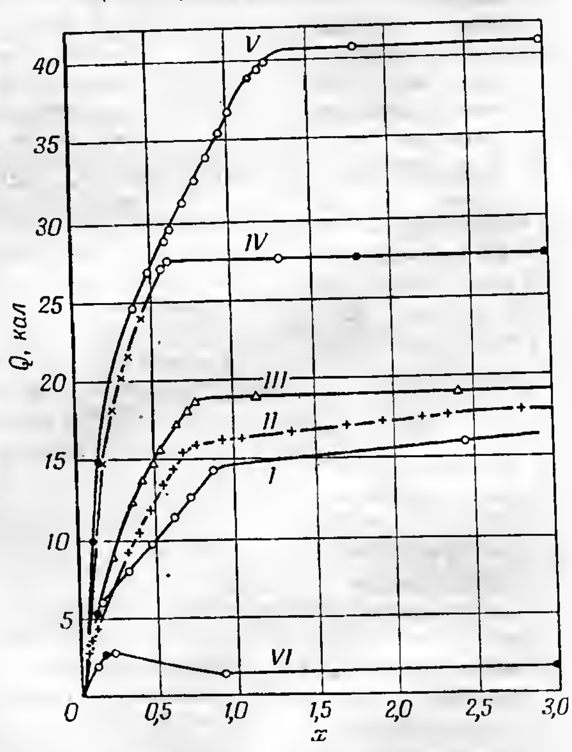


Рис. 111. Кривые $Q = f(x)$, выражающие зависимость количества тепла *Q* (*кал*), выделяющегося при соединении *x г* ацетона с 1 *г* бакелита.
I — неполимеризованный бакелит (катализатор HCl); *II* — неполимеризованный бакелит (катализатор NaOH); *III* — частично полимеризованный бакелит (катализатор NaOH); *IV* — полимеризованный бакелит (катализатор NaOH); *V* — полимеризованный бакелит (катализатор H_3PO_2); *VI* — паракрезол.

Когда адсорбция пара становится очень медленной, то приходится добавлять жидкий адсорбат и ожидать, когда масса станет гомогенной. Диффузия внутрь геля весьма замедленна, и поэтому бакелит располагают очень тонким слоем внутри адсорбционной трубки, чтобы обеспечить гомогенность в процессе проведения калориметрического опыта (табл. 2).

Очень четкие изломы на кривых $Q=f(x)$ при $x=0{,}60$, по-видимому, соответствуют концу образования комплекса бакелит — ацетон. Чтобы найти формулу такого комплекса, необходимо знать молекулярный вес звена C_6 бакелита. Согласно Бекеланду (1909) и более поздним работам других авторов (Кинке и др., 1942), между двумя фенольными ядрами образуются метиленэфирные мостики $—CH_2—O—CH_2$. По данным американских авторов, между фенольными ядрами существуют лишь метиленовые мостики. В результате этого молекулярный вес, относящийся к звену C_6 молекулы бакелита, должен быть между 137 и 107. Образование комплекса, являющегося результатом связывания одной молекулы ацетона с гидроксильной группой фенола, должно соответствовать 0,44 *г* ацетона

на 1 *г* бакелита, принимая первое значение молекулярного веса, и 0,54 *г* согласно второму значению. Эти величины ниже минимального значения 0,60, которое мы нашли экспериментально. Следует поэтому допустить,

Таблица 2

Адсорбент	Значения «x»			
	Наклон $\frac{dQ}{dx}$ (*кал/г* связанного ацетона) в начале кривой	Первое изменение наклона	Резкое изменение наклона	Максимум кривой
I. Неполимеризованный бакелит (катализатор HCl); очень хорошо растворим в ацетоне	60	$x=0,1$. Появление жидкой фазы. Наклон изменяется от 60 до 11,5 (*кал/г*)	$x=1,0$ $Q=15$ *кал*	Четкий максимум отсутствует
II. Неполимеризованный бакелит (катализатор NaOH); очень хорошо растворим в ацетоне	60	$x=0,1$. Появление жидкой фазы	$x=0,70$ Наклон изменяется от 17 до 1 (*кал/г*)	Четкий максимум отсутствует, $Q=17,6$ *кал* при $x=2,8$
III. Частично полимеризованный бакелит (катализатор NaOH); образование густого, прилипающего к стеклу, нетекучего геля	~60	$x=0,1$. Бакелит прилипает к стеклу	$x=0,70$	Максимум отсутствует, $Q=18,9$ *кал* при $x=1,2$
IV. Полимеризованный бакелит (катализатор NaOH); нерастворим в ацетоне	~100		$x=0,60$	Максимум отсутствует $Q=27,5$ *кал* при $x=0,60$
V. Полимеризованный бакелит (катализатор H_3PO_2); нерастворим в ацетоне	130		$x=1,2$	$Q=40,6$ *кал* при $x=1,5$

что фиксация ацетона соответствует одновременному действию фенольной гидроксильной группы и другой группы (метиленэфирные или метиленовые мостики) на ацетон. Чтобы установить природу этого явления, мы предприняли опыты по адсорбции, аналогичные ранее описанным, с бензолом, чистым фенолом, дифенилметаном (мостик —CH_2) и дибензилэфиром (мостик — CH_2OCH_2—).

Описание этих экспериментов можно найти в нашей оригинальной работе. Ниже приведены значения dQ/dn в начале адсорбции (в *кал* на 1 *г* адсорбированного ацетона).

dQ/dn при $x=0$ в *кал* на 1 *г* ацетона

Бензол	—1,2	Дифенилметан	26,2
Фенол	71	Дибензилэфир	8,6

При сравнении этих значений с результатами, полученными на образцах бакелита, можно сделать следующие выводы.

Если допустить аддитивность функционального сродства кислотных групп молекулы по отношению к растворителю, при условии что эти группы достаточно независимы, чтобы не реагировать друг с другом, то для полимеризованных бакелитов ($dQ/dn = 60$) присутствие только одной функциональной группы фенола объясняет выделение тепла, наблюдаемое при связывании ацетона в начале адсорбции.

Для полимеризованных бакелитов ($dQ/dn = 100$) сумма значений dQ/dn, соответствующих двум группам — гидроксильной (71 *кал* на 1 *г* ацетона) и метиленовой (26,2 *кал* на 1 *г* ацетона), хорошо совпадает со значением, полученным экспериментально.

Этот результат, по-видимому, подтверждает существование метиленовых мостиков в молекулах бакелита.

Примеры адсорбции на макромолекулярных веществах, рассмотренные выше, достаточно убедительно показывают ценность калориметрических и термокинетических измерений при исследовании механизма желатинирования, состава молекулярных комплексов растворенное вещество — растворитель, а также при изучении структур. Мы распространили наши измерения и на другие макромолекулярные вещества, однако цель нашей книги — показать лишь на нескольких частных примерах ту обширную область исследований, которые могут быть выполнены с применением микрокалориметрических и термокинетических приборов.

В. ПОСЛЕДНИЕ РАБОТЫ ПО МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В МОНРЕАЛЬСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Микрокалориметрическое определение критической концентрации и молекулярных размеров поливинилацетата в растворе. Ринфре и Дауст (1954) и Паран (1955) из Монреальского университета измерили с помощью наших микрокалориметров энтальпии смешения ΔH с тетрахлорэтаном и метанолом различных фракций поливинилацетата (имеющих определенный молекулярный вес). Они показали, что кривые, выражающие ΔH как функцию общего объема смеси V и доли этого объема, занятой растворенным веществом, при слабых концентрациях точно следуют уравнению Ван-Лаара, Скетчарда и Гильдебранда: $\Delta H = VB\varphi(1-\varphi)$, где B — параметр, характеризующий взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.

При увеличении концентрации на этих кривых появляется точка перегиба; ее положение зависит от характера растворителя и от молекулярного веса высокополимерного вещества. Полагая, что при этой критической концентрации молекулы соприкасаются друг с другом лишь в одной точке, можно рассчитать диаметр сферы, эквивалентной молекуле.

Результаты с точностью до 10% совпадают с теорией Флори [F. Am. Chem. Soc., 65, 372 (1943)].

ГЛАВА

X

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВАНИИ ЗАПИСИ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В КАЛОРИМЕТРЕ КАЛЬВЕ*

Э. Кальве, Ф. Камиа

Микрокалориметр Кальве может быть использован либо как компенсационный калориметр, либо как регистратор теплового потока. Цель настоящей статьи показать, как на основании записанной термограммы (второй случай) можно получить точную кривую тепловой мощности как функцию времени не только при медленном, но даже и при относительно быстром тепловыделении. Предлагаемый метод применяется ко всем случаям записи радиального теплового потока. Область применимости метода далеко выходит за пределы тепловых явлений; она распространяется на все процессы, связанные с диффузией.

I. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРОВ Э. КАЛЬВЕ**

Эти калориметры представлены в основном группой калориметрических элементов, каждый из которых включает:

1. Калориметрическую камеру, расположенную в центре элемента; в камере протекает исследуемый процесс; стенка камеры, контактирующая с термопарами, называется внутренней оболочкой.

2. Металлическую оболочку большой тепловой емкости, называемую внешней оболочкой; температура ее поддерживается постоянной.

3. Две термоэлектрические батареи, образованные большим количеством термопар, окружающих калориметрическую камеру и соединяющих ее с внешней оболочкой.

---

* Эта глава была опубликована в виде статьи в Journal de Chimie Physique, 1958, стр. 818, и включена в русское издание данной книги по предложению авторов. В этой и последующих четырех статьях (гл. X — XIII) сохранена авторская нумерация рисунков; библиография приводится в конце каждой статьи.— *Прим. ред.*

** Полное описание микрокалориметра и его теория даны в ч. 1 данной книги, возможности использования при физико-химических исследованиях — в остальных главах ч. 2, а применение при биологических исследованиях — в ч. 3.

Одна из этих батарей служит для обнаружения разности температур между обеими оболочками. Другая батарея может служить для компенсации выделившегося в калориметре тепла при помощи эффекта Пельтье. Последняя деталь представляла оригинальную особенность в калориметре Тиана, предшествующем настоящему прибору.

Одна из характерных особенностей приборов Кальве — это радиальное расположение совершенно идентичных термопар, полностью окружающих калориметрическую камеру; интервалы между спаями также одинаковы. Нами было показано, что при достаточно большом количестве термопар электродвижущая сила детекторной батареи строго пропорциональна потоку тепла, исходящему из калориметрической камеры, каково бы ни было распределение температур на ее поверхности или внутри нее (см. ч. 1, гл. II).

Как правило, соединяют между собой два одинаковых калориметрических элемента, которые поддерживают в каждый момент при одной и той же температуре (с течением времени эта температура может немного изменяться). В камере одного из элементов (в рабочей калориметрической камере) происходит изучаемое явление, другой элемент служит свидетелем. Таким образом достигается сравнение и элиминирование влияния *температурных флуктуаций во внешней оболочке. В отсутствие тепловых* явлений в рабочей камере устанавливается исключительно постоянный «экспериментальный нуль».

Калориметр можно использовать двояко:

— либо компенсировать нагрев внутренней оболочки эффектом Пельтье, что позволяет изучать явление при постоянной температуре;

— либо просто записывать изменения температур этой оболочки, которые впрочем очень малы (обычно эти изменения порядка 0,001°).

Вот этот последний случай, когда постоянными сохраняются условия теплопроводности и температуропроводности, сейчас и будет рассмотрен.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: НАХОЖДЕНИЕ КРИВОЙ $W = f(t)$ НА ОСНОВАНИИ ЗАПИСАННОЙ КРИВОЙ $\theta = g(t)$

В рассматриваемом случае прибор записывает кривую, дающую в функции времени (откладываемого на оси абсцисс) ординату, пропорциональную электродвижущей силе детекторной термоэлектрической батареи и, следовательно, пропорциональную разности температур между внутренними и внешними спаями. Предполагается, что внешняя оболочка находится при однородной и постоянной температуре, принимаемой за нуль.

Температура внутренней оболочки практически может и не быть однородной. В этом случае температуру θ внутренней оболочки определяют как среднюю из температур θ_p спаев, контактирующих с этой оболочкой; пусть $\theta = \Sigma(\theta_p/n)$, где n — число спаев. В небольшом интервале температур для каждого спая

$$e_p = A\theta_p,$$

где e_p — электродвижущая сила, появившаяся вследствие разности температур θ_p, и A — константа при идентичных и достаточно регулярно расположенных спаях. Общая термоэлектрическая электродвижущая сила E имеет значение:

$$E = \Sigma e_p = A\Sigma\theta_p = An\theta.$$

Записанная прибором кривая дает с точностью до постоянного множителя зависимость

$$\theta = g(t). \tag{1}$$

Но эта кривая не представляет точно тепловой мощности W, развиваемой внутри калориметрической камеры, так как диффузионные процессы существенно ослаблены.

Кривая термогенеза может быть дана уравнением

$$W = f(t). \tag{2}$$

Таким образом, задача заключается в получении кривой (2) на основании кривой (1), записанной прибором.

Примеры

а) Случай постоянной тепловой мощности W, производимой в калориметрической камере в течение очень долгого времени (см. ч. I, гл. VII, разд. II).

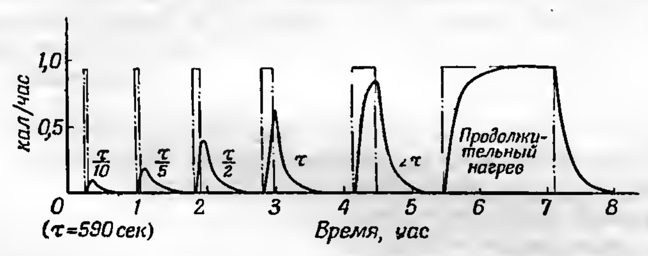


Рис. 1. Запись в функции времени t тепловой мощности W, постоянной в течение

$$\frac{\tau}{10},\ \frac{\tau}{5},\ \frac{\tau}{2},\ \tau,\ 2\tau$$

и продолжительного нагрева (τ — константа времени прибора).

Штрих-пунктирная кривая — функция $W = f(t)$; сплошная кривая — запись прибором.

Предположим, что в нулевой момент в калориметрическую камеру начинает подаваться постоянная тепловая мощность W и затем после длительного периода нагревания u происходит резкое ее выключение. Прибор записывает последнюю кривую, изображенную на рис. 1 (справа.) Возрастающая ветвь кривой приблизительно экспоненциальна и выражается уравнением

$$\theta = \theta_0 (1 - e^{-\omega t}), \tag{3}$$

а конечная ветвь после отрезка $\theta = \theta_0$ выражается зависимостью

$$\theta = \theta_0 e^{-\omega (t-u)}. \tag{4}$$

Коэффициент ω — константа калориметра при определенной конструкции прибора [1]. Обратная величина $\frac{1}{\omega} = \tau$ называется константой времени калориметра (см. ч. 1, гл. VII, разд. II).

В наших наиболее часто употребляющихся калориметрах τ имеет величину порядка 8 *мин.* Значение θ_0 достигается практически с точностью до сотых долей по истечении времени нагрева $u = 4\ \tau$.

б) **Случай, когда постоянная тепловая мощность W развивается в течение относительно короткого периода времени.**

Если тепловая мощность подается в течение интервала времени, равного или пропорционального константе τ, то получаются кривые, подобные представленным на рис. 1.

На кривых отмечен очень острый максимум, когда величина u — продолжительность тепловыделения — мала. Показано [2] (см. также ч. 1, гл. VIII, разд. 1), что в этом случае ордината максимума пропорциональна общему количеству выделившегося тепла $Q = \int_0^u W du.$

Это свойство, выражающее возможность применения калориметра как «баллистического», подтверждается с точностью до 1%, когда u находится в пределах от нуля до $\tau/4$. Рис. 1 показывает различие между кривыми θ (изображенными сплошными линиями) и кривыми W (изображенными штрих-пунктирными линиями).

В большинстве случаев «кривая термического скачка» может быть апроксимирована посредством двух экспонент:

$$\theta = \lambda \left(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}\right). \quad (5)$$

Если же изучаемое в калориметрической камере вещество обладает очень большой температуропроводностью, то кривая получается еще более узкой и требует для апроксимации три экспоненты:

$$\theta = \lambda_1 e^{-\omega_1 t} + \lambda_2 e^{-\omega_2 t} + \lambda_3 e^{-\omega_3 t}, \quad (6)$$

причем

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0.$$

Более точная теория показывает, что во всех случаях термического скачка «баллистическая» кривая, представляющая температуру θ, записанную во времени t, может быть выражена рядом

$$\theta = \lambda_1 e^{-\omega_1 t} + \lambda_2 e^{-\omega_2 t} + \ldots .$$

Учитывая, что повышение температуры θ пропорционально количеству тепла ΔQ, выделившемуся в процессе скачка, можно записать [3]

$$\theta = \Delta Q \left(a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t} + \ldots\right). \quad (7)$$

III. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

1. Общие вопросы

1. **Выражение температуры.** Общая теория микрокалориметра Кальве была дана уже Лавиллем [3]. Эта теория, использующая преобразования Лапласа, позволяет решить одновременно две задачи: а) нахождение на основании записи количества выделившегося тепла $q(t)$; б) исправление записи в случае изменения нуля.

Теория показывает, что зависимость $\theta = f(t)$, определяющая количество тепла ΔQ, выделившегося в калориметрической камере в течение небольшого промежутка времени (в процессе термического скачка), должна выражаться суммой экспонент, которая может быть сведена до двух членов. Для того чтобы получить константы, фигурирующие в общем

уравнении калориметра, достаточно провести один опыт. Подробности расчета читатель может найти в статьях Лавилля.

Один из авторов данной статьи пришел к тем же теоретическим выводам на основании экспериментального изучения с привлечением гидродинамических аналогий [1]. Изучение термического скачка, возникающего в момент u в одной части твердого тела (быстрое выделение тепла при постоянной тепловой мощности W), приводит к системе дифференциальных уравнений первого порядка относительно переменной t; общим решением будет

$$\theta = \sum_{p=1}^{\infty} \Delta Q f_p(x, y, z)\, e^{-\omega_p (t-u)}.$$

Можно, таким образом, написать, что для любой точки твердого вещества*, ограниченной изотермической оболочкой, повышение температуры $d\theta$, вызванное бесконечно малым импульсом Wdu рассматриваемого источника в момент u, выражается в момент времени t следующим уравнением:

$$d\theta = Wdu\,(a_1 e^{-\omega_1 (t-u)} + a_2 e^{-\omega_2 (t-u)} + \ldots). \tag{8}$$

Для процесса длительного и сложного нагрева W есть функция времени u. Мы различаем это время нагрева u и время наблюдения t, чтобы устранить возможные ошибки при интегрировании. Если время, протекшее начиная с момента u, в который был произведен нагрев Wdu, до момента t, равно $(t - u)$, то при интегрировании [2] получаем для $\theta = f(t)$ выражение

$$\theta = a_1 \int_0^t W e^{-\omega_1 (t-u)}\, du + a_2 \int_0^t W e^{-\omega_2 (t-u)}\, du + \ldots, \tag{9}$$

или,

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \ldots . \tag{10}$$

При этом температура θ рассматривается как сумма «частных температур» θ_1, θ_2, ...,θ_p , ..., определяемых соотношениями

$$\theta_p = a_p \int_0^t W e^{-\omega_p (t-u)}\, du = a_p e^{-\omega_p t} \int_0^t W e^{+\omega_p u}\, du. \tag{11}$$

2. **Выражение последовательных производных θ_p по t.** Из формулы (11) можно найти последовательные производные частных температур θ_p по времени t:

$$\theta'_p = -\omega_p a_p e^{-\omega_p t} \int_0^t W e^{+\omega_p u}\, du + a_p W_{(u=t)}. \tag{12}$$

Это соотношение можно переписать иначе, а именно

$$\theta'_p = -\omega_p \theta_p + a_p W_t. \tag{13}$$

Для следующих производных получаем

$$\begin{gathered} \theta''_p = \omega_p^2 \theta_p - a_p \omega_p W + a_p W', \\ \theta'''_p = -\omega_p^3 \theta_p + a_p \omega_p^2 W - a_p \omega_p W' + a_p W'', \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{gathered} \tag{14}$$

* Под твердым веществом мы понимаем тело, в котором взаимное расположение частиц остается неизменным. Это же относится и к жидкостям, если частицы в них расположены в идеальном порядке.

Последовательные производные могут быть, таким образом, записаны в виде

$$-\theta' = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \ldots - (a_1 + a_2 + \ldots) W,$$
$$+\theta'' = \omega_1^2\theta_1 + \omega_2^2\theta_2 + \ldots - (a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + \ldots) W + (a_1 + a_2 + \ldots) W', \quad (15)$$
$$-\theta''' = \omega_1^3\theta_1 + \omega_2^3\theta_2 + \ldots - (a_1\omega_1^2 + a_2\omega_2^2 + \ldots) W +$$
$$+ (a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + \ldots) W'' + (a_1 + a_2 \ldots) W'''.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Эти выражения всегда можно упростить. Действительно, для $t = 0$ $\theta = 0$. Поэтому в соответствии с уравнением (7) имеем

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = 0. \quad (16)$$

Тогда вместо соотношений (15) получаем следующие выражения для величин θ и ее производных:

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \ldots,$$
$$-\theta' = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \ldots,$$
$$\theta'' = \omega_1^2\theta_1 + \omega_2^2\theta_2 + \ldots - (a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + \ldots) W. \quad (17)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Отсюда легко получить рекуррентную формулу для производной любого порядка.

3. Последующий ход решения задачи. Задача заключается в следующем: записывается кривая, представляющая в функции времени температуру θ в одной точке калориметра. Изменение температуры вызвано источником тепла, тепловая мощность которого меняется с течением времени. Требуется установить, можно ли по кривой θ найти функцию W. Оказывается, это возможно, если удается выделить в θ одну из частных температур, например θ_1. Действительно, если известно значение θ_1, то легко можно рассчитать W, воспользовавшись уравнением (13):

$$W = \frac{\omega_1}{a_1}\theta_1 + \frac{1}{a_1}\theta_1'. \quad (18)$$

Далее показано, как можно исключить θ_1 и найти таким образом W.

Предположим, что экспериментально найденная баллистическая кривая описывается функцией (7), анализ которой позволяет определить все коэффициенты a и ω. Действительно, члены ряда (7) быстро убывают со временем. Конечная ветвь такой кривой дает θ_1, что позволяет определить a_1 и ω_1. Исключив θ_1 в функции (7), а это можно сделать графически, получаем новую кривую, конечная ветвь которой относится к θ_2, откуда определяются a_2 и ω_2 и т. д.

4. Соотношения между коэффициентами. Показано [3], что для точного теоретического выражения, даваемого равенством (7), имеют место следующие соотношения между коэффициентами:

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = 0,$$
$$a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + a_3\omega_3 + \ldots = 0, \quad (19)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$a_1\omega_1^p + a_2\omega_2^p + a_3\omega_3^p + \ldots = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

По сравнению с другими членами величина p очень велика, и p первых производных θ по времени в начале баллистической кривой ничтожно малы. Возникает вопрос о возможности применения этих соотношений к экспериментальным баллистическим кривым.

Вообще эти кривые выражаются практически по меньшей мере четырьмя экспоненциальными функциями. Когда мы изучаем температуру в одной точке, близкой к периферии рассматриваемого твердого тела, или когда калориметрическая камера плохо проводит тепло, можно удовлетвориться двумя экспоненциальными функциями (ср. [2]), где один из членов положителен, другой отрицателен ($a_1 + a_2 = 0$). Когда же приближаемся к источнику тепла или когда камера хорошо проводит тепло, записанная кривая имеет очень острый пик, который, чтобы быть правильно представленным, требует по меньшей мере трех экспоненциальных функций; если ограничиться этим числом, то можно найти, что два первых члена положительны, а последний отрицателен. Следовательно,

$$\theta = M_1 e^{-\omega_1 t} + M_2 e^{-\omega_2 t} - M_3 e^{-\omega_3 t}, \tag{20}$$

где M_1, M_2 и M_3 — положительные коэффициенты, заменяющие $a\ Wdu$ в выражении (8). Тогда

$$M_1 + M_2 + (-M_3) = 0, \tag{21}$$

поскольку для $t = 0$ должно быть $\theta = 0$. Но в то же время не соблюдается условие

$$M_1\omega_1 + M_2\omega_2 + (-M_3)\,\omega_3 = 0,$$

поскольку $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$. Таким образом, очевидно, что в этом случае соотношения (19) не выполняются. Ниже рассматривается задача для двух различных случаев: когда соотношения (19) выполняются и когда они не выполняются.

2. Случаи, когда соотношения (19) выполняются. Решение

1. Основные уравнения и ход решения. В рассматриваемом случае уравнения (17) представлены в упрощенном виде и не содержат члена с W. Для записанной кривой θ имеем

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \ldots, \\ -\theta' &= \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \omega_3\theta_3 + \ldots, \\ \theta'' &= \omega_1^2\theta_1 + \omega_2^2\theta_2 + \omega_3^2\theta_3 + \ldots, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (-1)^p\,\theta^{(p)} &= \omega_1^p\theta_1 + \omega_2^p\theta_2 + \omega_3^p\theta_3 + \ldots, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{22}$$

В этой системе известны θ и ее производные на основании записанной кривой; известны также значения ω и a, измеренные на основании кривой теплового скачка. Можно, таким образом, рассчитать θ_1. Если баллистическая кривая известна с n экспонентами, то следует взять в системе (22) n уравнений с n частными температурами, n коэффициентами для ω и $(n-1)$ производными по θ. Решив систему (22) относительно θ_1, найдем

$$\theta_1 = f_1(\theta, \theta', \theta'', \ldots, \theta^{(n-1)}), \tag{23}$$

где f_1 — линейная функция от θ и ее производных; внеся это значение θ_1 в уравнение (18), находим W как линейную функцию первой степени тех же переменных. Задача, таким образом, всегда разрешима.

2. **Расчет в случае n экспоненциальных кривых (n—конечное число).** Система (22) принимает в этом случае вид

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \ldots + \theta_n, \\ -\theta' &= \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \ldots + \omega_n\theta_n, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (-1)^{n-1}\theta^{(n-1)} &= \omega_1^{n-1}\theta_1 + \omega_2^{n-1}\theta_2 + \ldots + \omega_n^{n-1}\theta_n. \end{aligned} \quad (24)$$

Выражение для θ_1 будет тогда иметь вид

$$\theta_1 = \frac{\begin{vmatrix} \theta & 1 & 1 & \ldots & 1 \\ -\theta' & \omega_2 & \omega_3 & \ldots & \omega_n \\ \theta'' & \omega_2^2 & \omega_3^2 & \ldots & \omega_n^2 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ (-1)^{n-1}\times\theta^{(n-1)} & \omega_2^{n-1} & \omega_3^{n-1} & \ldots & \omega_n^{n-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \ldots & 1 \\ \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \ldots & \omega_n \\ \omega_1^2 & \omega_2^2 & \omega_3^2 & \ldots & \omega_n^2 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \omega_1^{n-1} & \omega_2^{n-1} & \omega_3^{n-1} & \ldots & \omega_n^{n-1} \end{vmatrix}}. \quad (25)$$

Можно выразить θ_1 и следующим образом:

$$\{P_2^n(\omega_p-\omega_1)\}\,\theta_1 = \theta^{(n-1)} + \{S_2^n(\omega_p)\}\,\theta^{(n-2)} + \\ + \{S_2^n(\omega_p\omega_q)\}\,\theta^{(n-3)} + \{S_2^n(\omega_p\omega_q\omega_r)\}\,\theta^{(n-4)} + \ldots + (\omega_2\omega_3\ldots\omega_n)\,\theta. \quad (26)$$

Здесь $P_2^n(\omega_p - \omega_1)$ — произведение всех биномов, которые получаются при изменении p от 2 до n;

$S_2^n(\omega_p)$ — сумма всех членов ω_p, полученных при изменении p от 2 до n;

$S_2^n(\omega_p\ \omega_q)$ — сумма всех произведений $\omega_p\ \omega_q$, где ω_p и ω_q получены тем же способом при условии $q>p$ (и q, следовательно, изменяется от 2 до n) и т. д. Подставляя значение θ_1 в уравнение (18), находим для W

$$a_1P_2^n(\omega_p-\omega_1)\,W = \theta^{(n)} + S_1^n(\omega_p)\,\theta^{(n-1)} + \\ + S_1^n(\omega_p\omega_q)\,\theta^{(n-2)} + \ldots + (\omega_1\omega_2\omega_3\ldots\omega_n)\,\theta. \quad (27)$$

Коэффициенты P и S характеризуют твердое вещество и их достаточно рассчитать лишь один раз. Задача алгебраически разрешима, каково бы ни было число экспоненциальных кривых, служащих для анализа баллистической кривой.

Мы покажем посредством анализа кривых, представляемых двумя или тремя экспоненциальными функциями, что существует очень простое построение этих кривых, каково бы ни было число экспонент.

3. **Случай представления баллистической кривой только двумя экспонентами. Графическое решение.**

В этом случае уравнения (24), (26) и (27) принимают вид:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2, \\ -\theta' &= \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2; \end{aligned} \quad (28)$$

$$\frac{(\omega_2-\omega_1)}{\omega_2}\,\theta_1 = \theta + \frac{1}{\omega_2}\,\theta', \quad (29)$$

$$a_1(\omega_2-\omega_1)\,W = \omega_1\omega_2\theta + (\omega_1+\omega_2)\,\theta' + \theta''. \quad (30)$$

Можно, следовательно, легко рассчитать W. Но еще легче построить графически эту кривую, исходя из кривой для θ_1. При помощи уравнения (29) строим прежде всего кривую θ_1, исходя из кривой θ, как это следует из рис. 2.

Возьмем точку A на кривой θ. Проведем AB параллельно оси абсцисс и так, чтобы $\overline{AB} = 1/\omega_2$. Построим с другой стороны касательную AT к кривой θ в точке A и прямую HBT, перпендикулярную AB.

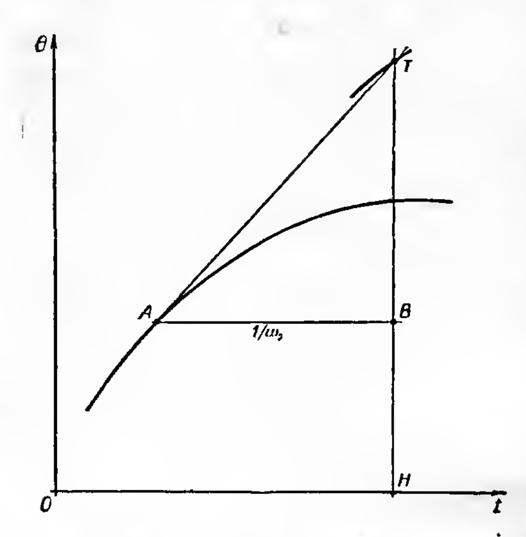


Рис. 2. Построение кривой W на основании кривой θ.

Вектор $\overline{HB}$ изображает θ и вектор $\overline{BT}$ изображает $\frac{1}{\omega_2}\theta'$. Ордината T представляет всегда для постоянной добавки $1/\omega_2$ к абсциссам величину $\theta + \frac{1}{\omega_2}\theta'$, т. е., согласно уравнению (29), определяется выражением $\frac{\omega_2-\omega_1}{\omega_2}\theta_1$.

С точностью до постоянного фактора и с добавкой $1/\omega_2$ к абсциссам полученные точки T представляют кривую $\theta_1 = f_1(t)$.

Исходя из этой кривой, строим W совершенно аналогично на основании видоизмененного уравнения (18):

$$\frac{a_1}{\omega_1}W = \theta_1 + \frac{1}{\omega_1}\theta_1', \qquad (31)$$

которое подобно уравнению (29). Достаточно, следовательно, сделать то же построение, но взять $\frac{1}{\omega_1}$ вместо $\frac{1}{\omega_2}$.

Точки кривой W получаем с точностью до постоянного множителя $\frac{a_1(\omega_2-\omega_1)}{\omega_1\omega_2}$ и с отклонением для абсцисс $\frac{1}{\omega_1}+\frac{1}{\omega_2}$.

Необходимо отметить, что построение $y + \frac{1}{\omega}y'$ делается просто и достаточно точно при наличии хороших автоматически действующих приборов. Можно получить таким образом в течение нескольких минут W, исходя из чрезвычайно сложной кривой θ.

4. Решение в случае трех экспонент. Переход к n экспонентам. Для трех экспонент система (24) принимает вид:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \theta_3, \\ -\theta' &= \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \omega_3\theta_3, \\ \theta'' &= \omega_1^2\theta_1 + \omega_2^2\theta_2 + \omega_3^2\theta_3, \end{aligned} \qquad (32)$$

что дает для определения θ_1 уравнение

$$(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)\theta_1 = \omega_2\omega_3\theta + (\omega_2+\omega_3)\theta' + \theta''. \qquad (33)$$

Положим, что

$$(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)\theta_1 = mu + u', \qquad (34)$$

где u вспомогательная функция t, такая, как

$$u = l\theta + \theta'. \tag{35}$$

Подставив выражение u и полученное из него выражение u' в уравнение (34), находим второй член в θ, θ' и θ'', который должен быть идентичным второму члену уравнения (33). Отсюда

$$\begin{gathered} ml = \omega_2\omega_3, \\ m + l = \omega_2\omega_3. \end{gathered} \tag{36}$$

Так как m и l взаимозаменяемы, то полагаем, что

$$\begin{gathered} l = \omega_3, \\ m = \omega_2. \end{gathered} \tag{37}$$

Следовательно, на основании соотношений (35), (36) и (31) имеем:

$$\begin{gathered} \frac{1}{\omega_3}\, u = \theta + \frac{1}{\omega_3}\,\theta', \\ \frac{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_2\omega_3}\,\theta_1 = u + \frac{1}{\omega_2}\,u', \\ \frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1\omega_2\omega_3}\,W = \theta_1 + \frac{1}{\omega_1}\,\theta_1'. \end{gathered} \tag{38}$$

Получаем замечательный результат: выражение $\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1\omega_2\omega_3} W$, т. е. величина W (с точностью до постоянного множителя) находится при помощи трех последовательных построений, чрезвычайно простых и аналогичных друг другу, сводящихся к построению $y + \frac{1}{\omega} y'$, где ω последовательно принимает значения ω_3, ω_2 и ω_1. Эти построения могут быть, как указывалось, выполнены автоматически.

Без дальнейших расчетов удалось вывести чрезвычайно простой рекурентный закон.

Когда изображение баллистической кривой требует n экспонент, то для получения W, исходя из записанной кривой, достаточно сделать n построений вида $y + \frac{1}{\omega} y'$, где ω последовательно получает значения

$$\omega_n,\ \omega_{n-1},\ \ldots,\ \omega_1.$$

Таким путем находится соотношение

$$\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)\ldots(\omega_n - \omega_1)}{\omega_1\omega_2\ldots\omega_n}\,W,$$

т. е. значение W с точностью до постоянного множителя.

Итак, предполагая, что соотношения (19) выполняются, можно найти точное выражение $W = g\,(u)$, т. е. кривую термогенеза, если известна кривая термического скачка для одной точки твердого тела. При этом не накладывается никаких ограничений на форму кривой W; она может быть любой. К тому же случай, когда W не подчинялась бы условиям Дирихле, физически невозможен.

3. Решение задачи в наиболее общем случае, когда соотношения (19) не выполняются

1. Общий ход решения. Чтобы найти θ, надо использовать не только соотношения (22) или (24), но и (17). Ясно, что в соответствии с этими соотношениями вместо

$$\theta_1 = F\,(\theta,\ \theta',\ \theta'',\ \ldots,\ \theta^{(n-1)}) \tag{39}$$

и, следовательно,

$$\frac{a_1}{\omega_1} W = F(\theta, \theta', \theta'', \ldots) + \frac{1}{\omega_1} F'(\theta, \theta', \theta'', \ldots), \tag{40}$$

где F и F' — линейные функции первой степени от $\theta, \theta', \theta''$, ..., имеем

$$\theta_1 = F(\theta, \theta', \theta'', \ldots) + G(W, W', W'', \ldots), \tag{41}$$

где F и G — линейные функции первой степени, первая от $\theta, \theta', \theta''$, ..., $\theta^{(n-1)}$, вторая от $W, W', W'', \ldots, W^{(n-3)}$. Отсюда в соответствии с выражением (31) получаем

$$\frac{a_1}{\omega_1} W = (F+G) + \frac{1}{\omega_1}(F'+G'). \tag{42}$$

Поскольку F и G — линейные функции, то F' и G' будут также линейными, и мы можем написать (Ψ — новая функция от t, а b_i — постоянные коэффициенты)

$$b_0 W + b_1 W' + b_2 W'' + \ldots = \Psi + \frac{1}{\omega_1} \Psi'. \tag{43}$$

Решение задачи заключается в расчете или, лучше, в графическом построении, подобно предыдущему, функции $\Psi + \frac{1}{\omega_1}\Psi'$ [ее выражение дано равенством (40)], которую можно обозначить через $\phi(t)$; после этого можно рассчитать или построить W, вводя φ и используя уравнение:

$$b_0 W + b_1 W' + b_2 W'' + \ldots = \phi(t), \tag{44}$$

где $\varphi(t)$ так же, как и коэффициенты b, известны.

Алгебраическое решение задачи затруднительно или вообще невозможно. Но графически решить ее просто. Мы рассмотрим решение для случая трех экспонент, а потом распространим на n экспонент, т. е. на самый общий случай.

2. Случай трех экспонент. Формулы. В этом случае в соответствии с соотношениями (17) имеем:

$$\begin{gathered} \theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3, \\ -\theta' = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + \omega_3\theta_3, \\ \theta'' = \omega_1^2\theta_1 + \omega_2^2\theta_2 + \omega_3^2\theta_3 - (a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + a_3\omega_3) W. \end{gathered} \tag{45}$$

Полагаем

$$-(a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + a_3\omega_3) = \alpha, \tag{46}$$

где α — положительная величина. Решение получается непосредственно путем замены θ'' через $\theta'' + \alpha W$ в уравнении (33):

$$\begin{aligned} \theta_1 = {} & \frac{\omega_2\omega_3}{(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta + \frac{\omega_2+\omega_3}{(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta' + \\ & + \frac{1}{(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta'' + \frac{1}{(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\alpha W \end{aligned} \tag{47}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{\omega_1} W = {} & \frac{\omega_1\omega_2\omega_3}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta + \frac{\omega_1\omega_2+\omega_1\omega_3+\omega_2\omega_3}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta' + \\ & + \frac{\omega_1+\omega_2+\omega_3}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta'' + \frac{1}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}\theta''' + \\ & + \frac{\alpha\omega_1}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)} W + \frac{\alpha}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)} W'. \end{aligned} \tag{48}$$

Отсюда

$$\frac{a_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)-\alpha\omega_1}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}W-\frac{\alpha}{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}W'=\phi(t). \quad (49)$$

Заменяя α в выражении для коэффициента при W соответствующим значением из уравнения (46) и замечая, что $a_1+a_2+a_3=0$, получаем

$$W+\frac{1}{\Omega}W'=\varphi(t), \quad (50)$$

где

$$\Omega=\frac{a_1\omega_2\omega_3+a_2\omega_3\omega_1+a_3\omega_1\omega_2}{\alpha} \quad (51)$$

и

$$\varphi(t)=\frac{\omega_1(\omega_2-\omega_1)(\omega_3-\omega_1)}{a_1\omega_2\omega_3+a_2\omega_3\omega_1+a_3\omega_1\omega_2}\phi(t)=\beta\phi(t). \quad (52)$$

Коэффициенты Ω и β — константы, которые легко рассчитать по показателям и коэффициентам баллистической кривой; $\phi(t)$ так же легко рассчитывается по θ и тем же коэффициентам.

Что касается построения кривой ϕ, исходя из θ, то оно чрезвычайно просто, в чем легко убедиться, сравнивая уравнения предыдущей главы [для случая, когда соотношения (19) выполняются] и настоящей; это построение будет в точности таким же, как и для W в случае, когда $G=0$. Таким образом, можно получить функцию $\varphi(t)$, которая представляет не что иное, как функцию $\phi(t)$ с точностью до постоянного множителя.

3. Случай трех экспонент (продолжение). Построение графика для W. Алгебраическое решение уравнения (50) трудно и даже невозможно. Но всегда можно построить кривую W в функции времени, если известно значение W в данный момент. Часто $W=0$ для $t=0$.

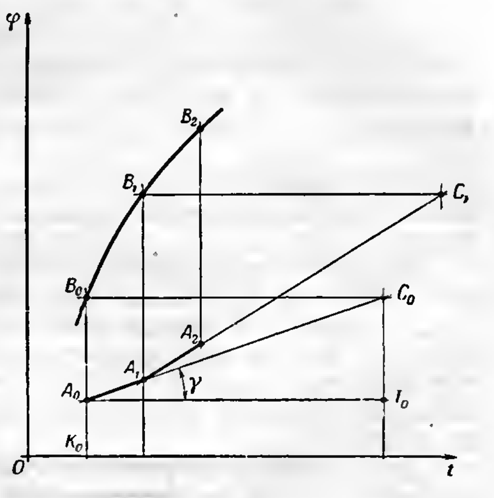


Рис. 3. Построение кривой W на основании кривой φ.

Пусть A_0 — известная точка W в момент t_0 (рис. 3) и B_0 — точка, соответствующая $\varphi(t)$. Проводим $\overline{B_0C_0}=\frac{1}{\Omega}$ и A_0C_0. Получаем таким образом касательную к кривой W в точке A_0. Действительно, $I_0C_0=\frac{1}{\Omega}\operatorname{tg}\gamma$, и если $\operatorname{tg}\gamma=\frac{dW}{dt}$, то мы получаем

$$\overline{K_0B_0}=\overline{K_0A_0}+\overline{A_0B_0}=\overline{K_0A_0}+\overline{I_0C_0}=W+\frac{1}{\Omega}W'. \quad (53)$$

Можно найти таким же образом точку A, достаточно близкую к A_0, так, чтобы касательная к кривой W сливалась с самой кривой в интервале между A_0 и A_1; затем аналогичное построение можно проделать, воспользовавшись точкой A, и т. д. Это приводит к решению задачи.

4. **Переход к n экспонентам.** Уравнение (44) показывает, что между W и ϕ существует зависимость

$$b_0W + b_1W' + b_2W'' + \ldots = \varphi(t).$$

Аналогично тому, как это делалось в предыдущей главе при построении графика для W [уравнения (38)], можно ввести вспомогательные функции u, v, ..., w:

$$\begin{aligned} u + lu' &= \phi(t), \\ v + mv' &= u(t), \\ &\ldots\ldots\ldots \\ W + pW' &= w(t). \end{aligned} \tag{54}$$

Можно построить также графики для u, v и т. д. (n — 2) раза.

В конце концов, исходя из любой записанной кривой θ, можно всегда найти W, если известна баллистическая кривая и имеются некоторые указания, касающиеся W, в частности если известно, что для $t = 0$ $W = 0$ и $\theta = 0$.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ВОЗМОЖНОСТИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОКИНЕТИКИ. РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

1. **Экспериментальное подтверждение предыдущих решений.** Многочисленные подтверждения правильности предыдущего метода можно установить при помощи следующего устройства.

Мы помещали нагревательное электросопротивление в камеру микрокалориметра и произвольно при помощи реостата меняли напряжение V, приложенное к концам этого сопротивления. Напряжение V записывали при помощи регистрирующего потенциометра. Это позволяло получать кривую, дающую $W = V^2/R$ в функции времени. Такая кривая сравнивалась с полученной при помощи вышеописанных преобразований, исходя из записи θ.

Для рабочих калориметрических камер, содержащих жидкости или твердые вещества, теплопроводность которых относительно мала, баллистическая кривая хорошо представляется двумя экспоненциальными кривыми и сравнение кривых W с кривыми, построенными по способу, изложенному выше, показывает прекрасное совпадение.

Но, когда рабочая камера калориметра заполнена хорошим проводником (например, когда это медный цилиндр), баллистическая кривая точно описывается только суммой трех экспоненциальных кривых. После построения записанные кривые θ показывают также хорошее совпадение с действительными кривыми, изображающими мощность W, доставляемую по оси калориметрической камеры.

Мы анализировали таким образом кривые $W = f(t)$ любой формы, например в виде зубцов различного вида, и всегда результаты совпадали с теорией.

2. **Возможность изучения термокинетики при большой скорости тепловыделения.** До сих пор рассматривался микрокалориметр Кальве как прибор, позволяющий изучать только термокинетику медленно протекающих процессов. Однако анализ кривых θ показал, что и тепловые явления с большой скоростью тепловыделения успешно могут быть исследова-

ны. Лимитирует здесь только инерционность механических передач и трудность отсчета очень мелких записей. При работе со стандартной аппаратурой удалось показать изменения W для процессов, продолжительность которых или период действия составляли около 10 *сек*. При специальном оборудовании можно надеяться обнаружить изменения при продолжительности процессов порядка 1 *сек*.

3. **Последнее замечание.** Из всего вышеизложенного следует, что из наших опытов можно сделать парадоксальное на первый взгляд заключение: оказывается, совсем не требуется, чтобы регистрирующие термопары находились слишком близко к источнику тепла, т. е. чтобы они были отделены от него лишь очень малым термическим сопротивлением. Лучше иметь кривые более амортизированные, потому что тогда баллистическую кривую можно представить двумя экспонентами, и построение кривой W производится легче. Поэтому можно рекомендовать поместить между источником тепла и термопарами слой теплового изолятора.

4. **Расширение области применения метода.** Наш метод был задуман вначале для анализа кривых θ, записанных в микрокалориметре, но он может быть распространен и на любую кривую, подчиняющуюся уравнениям диффузии в устойчивой конфигурации (поля, линий тока и т. д.). Метод отнюдь не ограничивается областью тепловых явлений. Применение его может быть успешным в самых разнообразных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Camia, Conduction de la chaleur et analogies hydrodynamiques, Thèse, Marseille 1956.
2. Calvet E., Camia F., Noël, Sur l'emploi du microcalorimètre E. Calvet, C. R. Ac. des Sci., 242, 2135—2137 (1956).
3. Laville G., Théorie générale du microcalorimètre Calvet, C. R. Ac. des Sciences, 240, 1060 (1955); Etalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet, там же, 240, 1195 (1955).
4. Camia F., C. R. Ac. des Sci., 244, 2897—2898 (1957).

ГЛАВА

XI

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ МИКРОБОМБА, ПРИМЕНЕННАЯ В МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ ТИПА Э. КАЛЬВЕ*

Э. Кальве, П. Шовен, А. Мурэ, А. Ташуар

Помимо тех преимуществ, которые дает использование малых количеств изучаемого вещества, микробомба, приспособленная надлежащим образом к нашим микрокалориметрам, позволяет производить калибровку прибора при помощи международного эталона, принятого для калориметрических бомб. Кроме того, измерения с микробомбой быстры, точны и позволяют практически полностью исключить все калориметрические поправки.

Конструкция калориметрической микробомбы, функционирующей в микрокалориметрах типа Э. Кальве, представляет интерес благодаря следующим качествам.

1. Она дает возможность применять очень малые количества изучаемого вещества (порядка сотой доли грамма или нескольких миллиграммов).

2. При употреблении обыкновенных бомб необходимо измерять повышение температуры, что связано с введением поправок, более или менее трудно поддающихся оценке. Микрокалориметр же, снабженный микробомбой, регистрирует в функции времени поток теряемого тепла, который строго пропорционален гальванометрическому отклонению (см. ч. 1, гл. II).

Однако, как это будет видно ниже, необходимо, чтобы температуропроводность микробомбы была отрегулирована в соответствии с нашим микрокалориметром.

3. Используемая нами микробомба позволяет связать классические измерения с бомбой, и наши непосредственные микрокалориметрические измерения при помощи одного и того же международного эталона (сжиганием стандартной бензойной кислоты).

4. Опыт в микрокалориметре с одной микробомбой включает стабилизацию, продолжающуюся в течение нескольких часов, в то время как собственно калориметрический опыт требует лишь около 1 *час*. Возможно изготовить микрокалориметрический блок, содержащий любое число поло-

---

* Эта глава опубликована в виде статьи в Journal de Chimie Physique, 1960, стр. 593 и включена в русское издание книги по предложению авторов.— *Прим. ред.*

стей, заполненных микробомбами таким образом, чтобы можно было сделать несколько последовательных и даже одновременных опытов при одной и той же продолжительности стабилизации. Это дает экономию как во времени, так и в денежных затратах.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОБОМБЫ В МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ Э. КАЛЬВЕ

I. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА, УПОТРЕБЛЯЕМОГО ДЛЯ СЖИГАНИЯ

Микрокалориметр Э. Кальве оказывается слишком чувствительным для измерения теплот сжигания. Действительно, при сжигании 0,01 *г* бензойной кислоты (применяемой в настоящее время в качестве международного эталона) выделяется 264,3 *дж* (т. е. около 63 *кал*). А наши приборы дают обыкновенно отклонение 1 *мм* по шкале, помещенной на расстоянии 1 *м* от гальванометра при выделении теплоты 0,001 *кал/час*. Такая чувствительность излишня для записи при сжигании 1 *мг* органического вещества, и необходимо уменьшить ее примерно в 1000 раз по сравнению с ее нормальным значением, что можно сделать при использовании менее чувствительного гальванометра. В этом случае предпочтительно употреблять не гальванометр, а обычный записывающий потенциометр.

Сжигание 0,01 *г* бензойной кислоты дало нам с регистрирующим малочувствительным потенциометром, соединенным непосредственно с детекторной термобатареей микрокалориметра, очень хорошие записи теплового потока, теряемого микробомбой после сжигания.

Термограммы могут быть проанализированы с отличной точностью, достигающей 0,1%.

Можно работать и с меньшим количеством вещества, чем 1 *мг*, но в этом случае точность лимитируется точностью взвешивания.

II. РАЗМЕРЫ МИКРОБОМБЫ

Вначале мы работали с цилиндрическими полумикробомбами, которые помещались в микрокалориметрические камеры диаметром 35 *мм* и высотой 80 *мм*. Совершенно очевидно, что не трудно изготовить бомбы различных бо́льших или меньших размеров. В отношении малых размеров возможности ограничены, так как трудно избежать контакта пламени с холодными частями бомбы. Последнее обстоятельство является причиной появления несгоревших остатков. Это неудобство удалось избежать, покрыв внутреннюю стенку бомбы слоем теплового изолятора (прокаленной окиси алюминия или других стабильных окислов и даже слюды). Самая большая трудность состоит в точном отвешивании образца. Вот почему, если цель измерения—получить точное количественное значение теплоты сгорания, предпочтительно употреблять полумикробомбу.

III. ДЕТАЛИ КОНСТРУКЦИИ

Представляется целесообразным вкратце описать некоторые детали конструкции, которые были особенно удачны.

1. По сравнению с классическими бомбами типа Бертло микробомба перевернута (рис. 1). Привинчиваемая крышка находится снизу прибора, а дно полусферической формы — сверху. Это устройство имеет большое

Рис. 1. Схематичный вертикальный разрез микробомбы, помещенной в одну из камер микрокалориметра.

преимущество в отношении защиты от выбросов и коррозии ответственных деталей, которые находятся на одном уровне с крышкой (каналы очень малого диаметра, закрытые ввинчиваемыми стальными и запорными иглами, служащими для наполнения и эвакуации газа; электрически изолированный от массы бомбы стержневой ввод системы зажигания; стойка для

нити воспламенения). Такая конструкция особенно необходима для деталей малых размеров. Продолжением зажигательного стержня в нижней части крышки служит пробка, которая входит в маленький патрончик, укрепленный в центре основания камеры и связанный с источником электрического тока; другой полюс этого источника соединяется в момент зажигания с массой бомбы через серебряную камеру, в которой расположена бомба.

Платиновый тигель, содержащий сжигаемое вещество, поддерживается зажигательным стержнем. Зажигание производится так же, как и в обыкновенных бомбах. Мы предпочитаем применять платиновую проволочку, доводимую до красного каления, к которой привязана короткая хлопчатобумажная нить, погруженная в вещество (это классический прием).

IV. СДВОЕННЫЕ МИКРОБОМБЫ, СКОНСТРУИРОВАННЫЕ ПО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМУ МЕТОДУ, ИСКЛЮЧЕНИЕ ПОПРАВОК, ВЫЗЫВАЕМЫХ ЗАЖИГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВОМ

Одно из главных преимуществ нашего дифференциального микрокалориметра с компенсацией эффектом Пельтье — это возможность использования дифференциальной системы, которая обеспечивает постоянство экспериментального нуля, каковы бы ни были изменения температур калориметрического блока (лишь бы эти изменения в блоке были симметричны). В настоящем случае дифференциальная система выгодна еще и тем, что позволяет элиминировать поправки, вызванные зажиганием. Действительно, достаточно поместить две микробомбы в обе парные калориметрические камеры (рабочую камеру и камеру-свидетель) и в каждую из них одинаковые нагревательные платиновые проволочки, соединенные последовательно, через которые в момент зажигания проходит один и тот же ток (хлопчатобумажные нити также должны быть одинаковы). Таким образом, благодаря противоположно направленным электродвижущим силам элиминируются тепловые эффекты, происходящие вследствие нагревания платиновых проволочек и сжигания хлопчатобумажных нитей. Само собой разумеется, что сжигаемое вещество находится только в рабочей бомбе.

V. ЗАЩИТА ВНУТРЕННЕЙ СТЕНКИ БОМБЫ ПРОТИВ КОРРОЗИИ. ПРЕИМУЩЕСТВА, КОТОРЫЕ ДАЕТ СЛОЙ ИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Сначала внутреннюю стенку бомбы покрывали слоем родия. Такое покрытие представляло довольно хорошую защиту против коррозии, но вследствие контакта пламени с холодной стенкой бомбы обнаруживались следы несгоревших частей. Несгоревшее вещество обнаруживалось также и в верхней части платинового тигля. Все эти неприятные явления исчезли, как только покрыли внутреннюю стенку бомбы, а также стенки тигля слоем тепловой изоляции (покрытие стенок производилось слюдой или, лучше, прокаленной окисью алюминия, а внутри платинового тигля помещался тигель из окиси алюминия).

Самое же главное преимущество слоя теплового изолятора на внутренних стенках заключается не только в устранении неполноты сгорания, а особенно в возможности получения весьма удобного в обращении прибора, исключающего необходимость расчета поправок.

VI. ДОСТИЖЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ, ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ ИСКЛЮЧИТЬ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ

С нашей точки зрения, именно это и представляет научную новизну и наилучшее подтверждение недавно опубликованной нами новой теории нашего калориметра [1].

В самом деле, мы изучаем под названием «баллистический скачок» уравнение термограммы, изображающей любое кратковременное выделение тепла (при продолжительности выделения тепла порядка 1 *мин*).

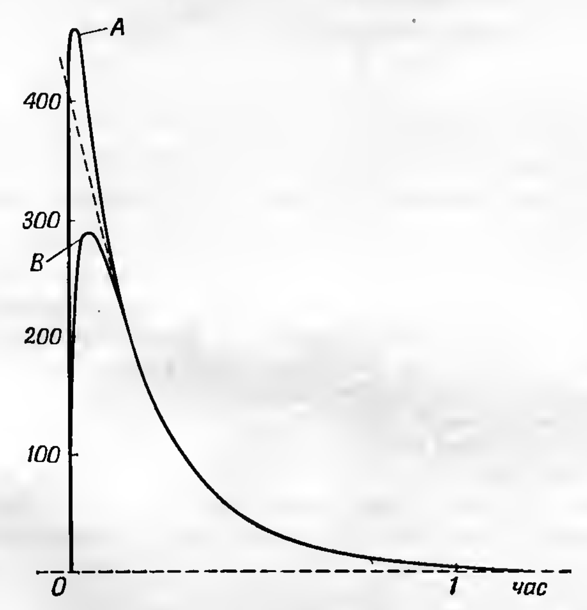


Рис. 2. Вид термограмм для случая, когда в бомбе не содержалось никакого теплового изолятора (*A*) и кривых, записанных после уменьшения температуропроводности рабочей микробомбы (*B*).

На основании изучения такой термограммы выводится точное уравнение микрокалориметра. Мы показываем, что баллистическая кривая, дающая отклонение θ в функции времени t, для теплового скачка выражается суммой экспоненциальных членов (см. ч. I, гл. VIII, разд. II, и [2]; см. также [1]):

$$\theta = ae^{-\omega_1 t} + be^{-\omega_2 t} + ce^{-\omega_3 t} + \ldots .$$

В одном лишь случае ряд экспоненциальных кривых может быть уменьшен до двух первых членов. Это случай, при котором экспонента с наибольшей константой времени $\tau_1 = \frac{1}{\omega_1}$ (представляющая последний участок записанной баллистической кривой), будучи продолжена до момента начала термического скачка, проходит над максимумом записанной кривой (рис. 2). Такое приближение тем лучше, чем быстрее сходится ряд. Если экспонента $ae^{-\omega_1 t}$ пересекает записанную кривую, то необходимо рассмотреть по меньшей мере три первых члена ряда, что усложняет расчеты. (Они возможны, но, как уже показано [1], более затруднительны.)

В последнем случае очень узкая баллистическая кривая соответствует системе со слишком большой температуропроводностью.

Чтобы перейти к первому случаю, т. е. к случаю с двумя экспонентами, достаточно уменьшить температуропроводность бомбы путем введения слоя подходящего теплового изолятора между источником тепла и детекторными термопарами, отмечающими поток теряемого тепла. Таким образом, можно получить такую баллистическую кривую, у которой почти вся нисходящая часть (от точки перегиба после максимума до возвращения к нулю) совпадает с экспонентой, характеризующейся константой времени τ_1.

Уравнение баллистической кривой в этом случае будет иметь вид

$$\theta = a\,(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}).$$

Из этого уравнения легко выводятся все константы прибора (см. рис. 2).

Итак, сжигание международного эталона (бензойной кислоты) в бомбе позволяет очень просто произвести калибровку микрокалориметрических приборов и вполне надежно увязать измерения, выполненные в микробомбе, с нашими другими непосредственными измерениями.

VII. БАЛЛИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Показано (см. ч. I, гл. VIII, разд. I), что при достаточно малой продолжительности термического скачка по отношению к константе времени τ_1 (например, порядка $\tau_1/10$), как это в идеальном случае имеет место при сжигании в бомбе, существует пропорциональность между максимальным отклонением θ_m в термограмме и общим количеством выделившегося тепла. Выражение коэффициента пропорциональности дано для того случая, когда баллистическая кривая представляется при помощи двух экспонент. В случае трех или более экспонент пропорциональность еще существует, но коэффициент пропорциональности выразить труднее. В последних случаях максимум очень узкий и с трудом поддается точному измерению, а поэтому выгодно придерживаться критической температуропроводности, которая дает более простое уравнение прибора, сведенное до двух экспоненциальных членов.

Уместно провести здесь аналогию с электрическим зарядом Q, который дает в баллистическом гальванометре максимальное отклонение θ_m. Известно, что величина Q пропорциональна θ_m. Точность, которую мы получили простым измерением максимальной ординаты баллистической кривой, когда уравнение прибора сведено до двух экспонент, составляет приблизительно 0,5%.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны конструкция и способ употребления полумикробомб и микрокалориметрических микробомб, приспособленных к калориметру Кальве (дифференциальному с компенсацией тепловых эффектов). Особенности микробомб следующие:

1. Малые размеры, обеспечивающие возможность [illegible] малых количеств вещества (порядка миллиграмма).

2. Микробомба перевернута для того, чтобы защитить [illegible]кие и ответственные детали, укрепленные в крышке.

Нанесение слоя тепловой изоляции на внутренние стенки с целью избежать неполного сгорания в местах, где пламя контактирует с холодной стенкой, и особенно с целью уменьшения слишком большой температуропроводности прибора до определенного критического значения.

3. Дифференциальный монтаж сдвоенных микробомб с целью избежать поправок на зажигание.

4. Подбор температуропроводности микробомбы (путем регулирования толщины теплового изолятора) для того, чтобы термограмма могла быть представлена суммой только двух экспоненциальных членов.

5. В этих условиях измерение количества выделившегося тепла может быть сведено к простому измерению одного отрезка — максимальной ординаты записанной баллистической кривой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvet E., Camia F., Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimètre de E. Calvet, J. Chim. phys., 818—826 (1958).
2. Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod éd, 1958, p. 37.

Г Л А В А

XII

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ ПРИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*

Э. Кальве, А. Тибон

Применение микрокалориметра для изучения реакций при средних и высоких температурах (от 100 до 1000°) требует внесения некоторых изменений в аппаратуру.

1. Необходимо заменить железо-константановые термопары на платинаплатинородиевые, а для изготовления калориметрических камер использовать жаропрочные материалы.

2. Гальванометр должен находиться в медном кожухе вне калориметрического блока. Запись смещений зайчика производится самописцем, приводимым в действие электронным световым указателем по системе Сэфрам.

3. Нагревательное устройство блока должно включать электронный терморегулятор.

Прибор должен иметь два выравнивающих конуса из жаропрочной стали, которые, как мы ранее уже указывали, предназначаются для преобразования боковых тепловых возмущений в возмущения вертикальные, действующие симметрично на сдвоенные калориметрические элементы.

А. СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИБОРА

Микрокалориметр может применяться для качественных исследований, заменяющих дифференциально-термический анализ. При этих исследованиях, производящихся в вакууме или в атмосфере какого-либо газа, температура блока непрерывно повышается по заданной программе. Использование прибора для количественных измерений в нашей лаборатории до настоящего времени ограничилось двумя частными случаями:

1) когда реакция происходит с выделением газа при изменении давления и

2) когда реакция вызывается действием газовой фазы на твердое вещество.

---

* Эта глава взята из книги Кальве и Прата «Récents progrès en microcalorimétrie», Dunod, 1958 и с согласия авторов включена в данное издание.— *Прим. ред.*

В обоих случаях после введения изучаемого твердого вещества в рабочую камеру калориметра имеется возможность повысить температуру блока до температуры начала реакции. Эту температуру необходимо поддерживать достаточное время до начала опыта для того, чтобы стабилизировать прибор, пока не будет обеспечено постоянство «экспериментального нуля». Затем, не изменяя температуры, начинают реакцию, воздействуя на атмосферу рабочей камеры либо созданием в ней вакуума, либо введением того или иного газа.

Б. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мы ограничимся изложением некоторых опытов, выполненных по первому способу, основанному на действии вакуума.

Мишель изучал (1955—1956) термическое разложение гипса и гидратов окиси алюминия — обоих тригидратов (гидраргиллита и байерита) и моногидрата (бёмита).

С этой целью он вводил в пробирку (как правило, изготовленную из кварца) от 0,5 до 1 *г* порошкообразного вещества. Пробирку он помещал в рабочую камеру калориметра и затем стабилизировал микрокалориметр при температуре опыта (90° для гипса, 230° для гидраргиллита, 210° для байерита и 500° для бёмита).

Пробирка сообщалась с обыкновенным вакуумным насосом, а если было необходимо, то включался и диффузионный насос. Начинавшаяся в вакууме дегидратация кристаллогидратов продолжалась затем при постоянной температуре.

Условия опыта	Изучаемое вещество			
	гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	гидраргиллит (очень тонко измельченный) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	байерит (тонко измельченный) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	бёмит (очень тонко измельченный) $Al_2O_3 \cdot H_2O$
Температура дегидратации, °C . . .	90	230	210	500
Давление, *мм рт. ст.*	1	0,01	0,01	0,01
Продолжительность дегидратации, *час*	15	10	10	6
Состав конечного продукта	$CaSO_4$	$\rho\,Al_2O_3$ в смеси с небольшим количеством χAl_2O_3 или ηAl_2O_3 без бёмита		γAl_2O_3
Теплота дегидратации (при 20° и давлении 760 *мм рт. ст.*), *ккал/моль*	−25,7	−48,0	−46,5	−17,0

Предварительно в вакуумную цепь помещали поглотительные трубки с P_2O_5, увеличение веса которых указывало на степень протекания реакции.

Реакция заканчивалась по достижении постоянного веса поглотительных трубок.

Начертив кривую увеличения веса как функцию времени, можно путем сравнения этой кривой с записанной термограммой изучить количественно различные особенности, обнаруженные на термограмме. Можно, например, определить для различных интервалов времени количество тепла, поглощенного при высвобождении одной молекулы воды. Это количество должно оставаться постоянным, пока не появятся новые кристаллические фазы в изучаемом твердом веществе.

Наблюдение за кинетикой процесса облегчалось благодаря принятому нами способу записи (по системе Сэфрам), которая позволяла по термограмме немедленно замечать ту или иную особенность реакции.

В таблице собраны результаты изучения регидратации кристаллогидратов. Отметим, что планиметрирование термограмм дает теплоту дегидратации при температуре опыта и при весьма пониженном давлении. Результат приводился к стандартным условиям с применением формулы Кирхгоффа, с одной стороны, и с введением соответствующей поправки на работу теплового расширения *pv* — с другой.

Автор подтвердил некоторые из этих результатов, сравнив их в случае обратимой реакции (с гипсом и байеритом) с теплотами регидратации. Продукты прямого термического разложения вновь гидратировались в обыкновенном калориметре Кальве, стабилизированном при 35°. Численное соответствие при учете теплоты испарения воды было в целом вполне удовлетворительно.

ГЛАВА

XIII

О ПРИМЕНЕНИИ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ В КАТАЛИЗЕ*

Э. Кальве, О. Тибон

В последние годы мы сконструировали и построили микрокалориметры, позволяющие регистрировать даже при высоких температурах очень слабые тепловые эффекты (см. ч. 2, гл. XII, и [1]). Мы полагаем, что тем самым открываются новые интересные возможности для подбора катализаторов, изучения способа их действия и наилучших условий использования, поскольку активность катализаторов всегда проявляется в виде более или менее интенсивного теплового эффекта, который может быть зарегистрирован и точно измерен. Однако этот тепловой эффект может быть вызван и побочными реакциями. Необходимо поэтому калориметрические измерения дополнить анализом всех образующихся в ходе опыта веществ. Этот анализ производится либо с веществами, извлеченными из калориметра (что требует чрезвычайно чувствительных методов исследования), либо с веществами, получаемыми в отдельном опыте, проведенном вне калориметра с большими количествами исходных материалов (что позволяет применить обычные методы анализа). Но даже в этом последнем случае калориметрический опыт, простой и быстрый, дает сведения об областях максимальной активности катализатора и устраняет, таким образом, длительные поиски, неизбежные при осуществлении нового химического процесса.

Такой калориметрический опыт особенно показателен в случае, когда реагирующими веществами являются газы, например A и B, а катализатор берется в виде порошкообразного твердого вещества.

Если в рабочую ячейку микрокалориметра поместить малое, точно известное количество катализатора и в атмосфере, состоящей из смеси газов A и B, постепенно повышать температуру, то тепловые эффекты, записываемые на термограмме, дают непосредственные сведения о температурах, при которых происходит реакция между A и B (дифференциальный термический анализ). При этих температурах проводят в дальнейшем изотермические опыты, в которых смесь AB реагирует в присутствии катализатора. Интегрированием термограмм находят количество тепла, выделяю-

* Эта глава опубликована в виде статьи в Journal de Chimie Physique, 1960, стр 5 и включена в русское издание с некоторыми авторскими сокращениями. — *Прим. ред.*

щегося за определенный промежуток времени, что соответствует полной активности катализатора.

В тех же изотермических условиях можно подвергать катализатор действию газов A и B порознь и, измеряя на записанных кривых величины тепловых эффектов, сопровождающих эти процессы, получить полезные сведения о том, каким образом газ удерживается катализатором. Можно, наконец, изменяя соотношения компонентов A и B, быстро определить те соотношения, которые при данной температуре соответствуют максимальной полной активности катализатора. Нужно заметить, что с практической точки зрения микрокалориметрические определения позволяют довольно просто оценить степень использования катализатора в процессе работы и установить время, за которое катализатор становится непригодным.

А. ОПИСАНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУР

Для использования обычного микрокалориметра Кальве при средних температурах в его конструкцию вносились изменения, описанные в гл. XII, в работе [1] и показанные на рис. 1.

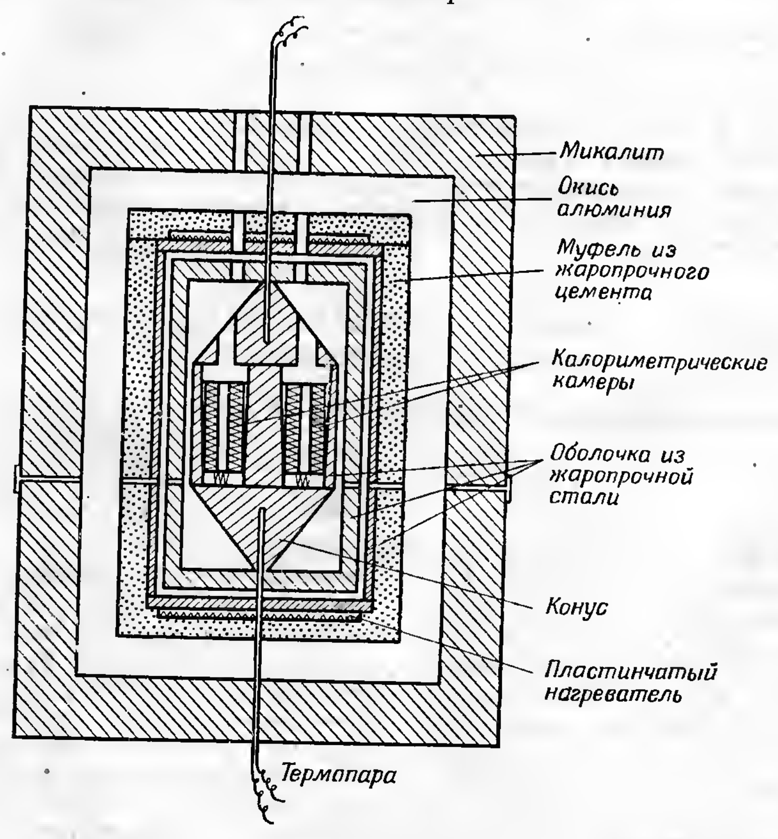


Рис. 1.

Обе ячейки калориметра изготовляются из платины. Исследуемый объект, помещенный в трубку из пирекса с запаянным нижним концом,

вводится в рабочую камеру калориметра, а камера-свидетель содержит идентичную трубку, наполненную стеклянными шариками, занимающими объем, равный объему катализатора. Камеры микрокалориметра окружены 12 наложенными друг на друга пластинками, каждая из которых содержит по 12 термопар. Термобатареи, образованные термопарами обеих камер, монтируют по дифференциальному принципу и их э. д. с. измеряется по отклонениям гальванометра, записываемым на фотобумагу.

Камеры расположены в блоке из жаропрочной стали. Два конуса из такой же стали, предназначенные для выравнивания температуры, помещены один внизу, а другой сверху блока. Они служат для превращения скрытых тепловых потоков в вертикальные, симметрично действующие на обе спаренные камеры.

Все устройство помещено в стальную оболочку, которая в свою очередь погружена в цилиндрический муфель из жаропрочного цемента, окруженный несколькими концентрически расположенными оболочками, изолированными друг от друга микалитом или окисью алюминия.

Нагрев блока осуществлялся двумя пластинчатыми нагревателями, вмонтированными в основаниях наружной оболочки из жаропрочной стали. Постоянство температуры обеспечивается электронным регулятором.

Б. ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ

В нашей лаборатории к настоящему времени проведены две серии исследований, первая из которых относится к получению этилена осторожным окислением метана, а вторая — к получению окиси этилена осторожным окислением этилена [2, 3]. Рассмотрим в качестве примера результаты последней работы.

В. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ОСТОРОЖНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНА

Была проведена следующая реакция:

$$C_2H_4 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$$

Мы изучили действие на смесь этилена (10%) и воздуха промышленного катализатора окиси серебра при температуре 270°, принятой в производстве. Микрокалориметрическое определение состояло из четырех серий опытов: в первых трех сериях исследовалось действие чистого воздуха и этилена на 1 *г* катализатора, помещенного в рабочую камеру, а в четвертой серии катализатор обрабатывали смесью воздуха и этилена в тех же условиях. Полученные термограммы представлены на рис. 2.

а) Действие воздуха. Сначала производят несколько последовательных операций, каждая из которых состоит во впуске воздуха и последующей эвакуации установки. Впуск воздуха отмечается на термограмме резким изотермическим изломом с последующим быстрым возвращением к нулю. Однако высота пиков быстро уменьшается: она равна 17 *см* при первом впуске воздуха и стабилизируется на 5 *см*, начиная с третьего впуска.

Эвакуация системы, следующая за впуском воздуха, приводит к появлению небольшого эндотермического эффекта (высота 17 *мм*). Если после нескольких последовательных операций (впуск воздуха — эвакуация системы) подействовать на катализатор этиленом, то на термограмме появится экзотермический пик, аналогичный тому, который наблюдали при первом впуске воздуха (пик высотой 17 *см*). Кривая после пика быстро возвращается к нулю.

Таким образом, действие этилена сообщает катализатору первоначальную активность по отношению к кислороду воздуха. Это подтверждается тем, что новый впуск воздуха соответствует на термограмме точно

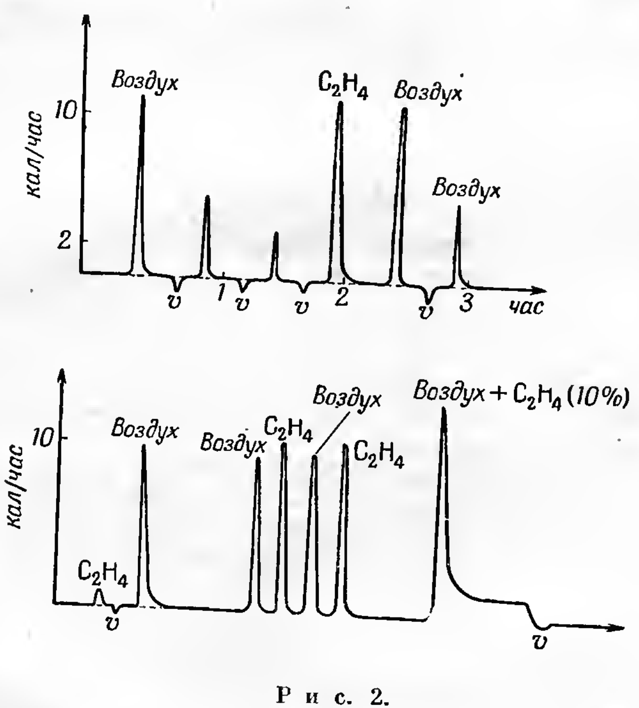


Рис. 2.

такому же пику, какой наблюдался в начале этой серии опытов. Совокупность вышеприведенных данных свидетельствует о том, что кислород воздуха фиксируется на катализаторе частично за счет физической адсорбции (способность к которой повышается эвакуированием системы) и частично за счет хемосорбции (проявляемой в присутствии этилена).

б) Действие этилена. Первый впуск этилена сопровождается небольшим экзотермическим эффектом (17 *мм*), отмечаемым на термограмме, а последующее эвакуирование — лишь слабым экзотермическим изломом (7 *мм*). Пуск воздуха после эвакуирования системы приводит к появлению пика (17 *см*), идентичного тому, который отмечался ранее и описан в пункте «а». Высота пиков уменьшается при повторении операции впуск воздуха — эвакуирование системы.

Таким образом, очевидно, что этилен практически фиксируется не самим катализатором, а реагирует лишь с кислородом, удерживаемым катализатором.

в) Последовательное действие воздуха и этилена (разделенных путем эвакуирования системы). Смесь газов вводят в прибор с катализатором под давлением 700 *мм рт. ст.* На термограмме появляется острый пик (высотой 20 *см*), за ним следует площадка с ординатой 15 *мм* (выше экспериментального нуля), которая продолжается вплоть до эвакуирования системы, после чего зайчик гальванометра возвращается к экспериментальному нулю. Наличие площадки означает, что в газовой смеси происходит истинная химическая реакция; это подтверждается уменьшением давления в соответствии с приведенным выше уравнением реакции. Что касается экзотермического пика, то он является следствием адсорбции смеси на катализаторе.

Термограммы используются также для простого определения активности катализатора и наблюдения за степенью его использования. Так, количество тепла (в калориях на 1 *г* катализатора), выделяемого в течение часа при использовании нового катализатора, равно 3,55, а при использовании «старого» катализатора — 1,39.

Г. ВЫВОДЫ

В настоящее время механизм каталитической реакции можно исследовать микрокалориметрическим методом, особенно когда реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии; можно определить также наилучшие условия применения данного твердого катализатора и, измеряя его полную активность в этих оптимальных условиях, выбрать самые эффективные параметры. Все эти задачи решаются простыми средствами, и работа сводится по существу лишь к настройке калориметра и расшифровке записанных термограмм.

В настоящее время в нашей лаборатории проводятся и другие работы по исследованию катализаторов. Нам кажется целесообразным шире внедрять микрокалориметрические методы изучения каталитических процессов; эти методы, по нашему мнению, могут быть весьма полезными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Michel M., Sur la microcalorimétrie aux moyennes températures, Thèse d'Ingenieur-Docteur, Marseille, décembre 1958.
2. Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Paris, éd. Dunod, 1958, p. 21—28.
3. Vaugoyeau H., Sur une application de la microcalorimétrie à l'étude des catalyseurs, Thèse d'Ingenieur-Docteur, Marseille, juni 1959.
4. Vaugoyeau H., Contribution ă l'étude microcalorimétrique de l'oxydation ménagée de l' ethylenè, Thèse du 3-e cycle, Marseille, octobre 1959.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ К ЧАСТИ 2

На нескольких примерах мы показали читателям возможности использования микрокалориметров. Несмотря на разнообразие рассмотренных объектов, они составляют лишь самую незначительную часть обширной области применения микрокалориметрии. Измерение радиоактивности, внутренней энергии металлов и пластмасс, количественный дифференциальный термический анализ (который производят плавным изменением температуры калориметра), изучение сложных химических реакций, протекающих в процессе ферментации или схватывания цемента, можно с успехом производить микрокалориметрическими методами.

Термокинетика становится фундаментальным и удивительно всеобъемлющим методом исследования наряду с такими физико-химическими методами, как спектроскопия, электронография и рентгенография, магнетохимия и т. д.

Широкое применение калориметрических приборов долгое время лимитировалось недостаточной чувствительностью и особенно точностью измерительной аппаратуры, позволявшей осуществлять лишь опыты сравнительно короткой продолжительности. Усовершенствования, внесенные в конструкцию калориметров с целью улучшения этих основных качеств, а также удобства их использования, позволили значительно расширить область применения микрокалориметрии.

Мы убеждены, что еще большие и непредвиденные возможности исследования откроются перед нами, если мы сумеем сдвинуть границу чувствительности и точности микрокалориметров от 0,1 до 0,001 *мквт*.

Ч А С Т Ь 3

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ В БИОЛОГИИ

А Н Р И П Р А Т

ВВЕДЕНИЕ *

Свойства микрокалориметров Тиана — Кальве, описанные в предыдущих главах, делают их в высшей степени ценным инструментом при биологических исследованиях. Действительно, они дают возможность осуществлять непрерывную запись изменений термогенеза животных, растений и микроорганизмов, причем на температурной шкале наилучшей зоной их действия является зона температур от 10 до 40°, т. е. как раз тот температурный интервал, в котором протекает большинство жизненных процессов.

При изучении физиологии живых существ очень важно располагать такой методикой, которая давала бы возможность в любой данный момент измерять выделяемое ими тепло. Фактически каждое явление обмена веществ, каждое явление жизни в ее взаимосвязи с внешним миром влекут за собой выделение или поглощение тепла. Поэтому кривая термогенеза (термограмма) живого существа является прекрасным численным выражением его суммарной функциональной активности. Метод, дающий возможность в любой момент точно регистрировать термогенез, открывает перспективы для исследовательской работы в следующих направлениях:

1. Помещая особей разных видов в идентичные условия, можно получать и сравнивать между собой их термограммы, что позволяет уточнять видовые признаки, представляющие интерес как с точки зрения сравнительной физиологии, так и экологии.

2. Записывая тепловыделение одной и той же особи в разные периоды жизни, можно проследить те изменения, которые вносит в ее термогенез, а следовательно, в обмен веществ процесс старения.

---

* Результаты микрокалориметрических исследований, изложенные в этой части книги, были получены на факультете естественных наук Марсельского университета и в Институте биологии Монреальского университета на микрокалориметрической аппаратуре, созданной за счет субсидий французского Национального центра научных исследований и соответственно канадского Национального совета научных исследований.

3. Все события, характерные для жизненного цикла особи, в частности явления метаморфоза, если они имеют место, а также явления, связанные с воспроизведением, отражаются на термограммах глубокими изменениями в ходе кривых,— изменениями, которые дают возможность произвести численную оценку соответствующих превращений в области обмена веществ.

4. Помещая одну и ту же особь на определенной стадии развития в различные условия среды и питания, подвергая ее воздействиям, по-разному отражающимся на физиологическом состоянии организма,



Рис. 112. Микрокалориметр Кальве, установленный в Монреальском университете и оборудованный «фотопеном» (на переднем плане).

в частности действию ядов и т. д., можно наблюдать за изменениями, происходящими при этом в термограмме изучаемого объекта, и проанализировать таким путем то влияние, которое оказывают на его физиологию различные участвующие в этих воздействиях факторы — физические, химические или биотические.

5. Можно также изменить направление предыдущих опытов, воздействуя на подопытный объект некоторыми факторами так, чтобы была подавлена та или иная форма его функциональной активности (например, посредством анестезии — мышечная деятельность животного); этим способом можно в известной мере разграничить различные составляющие термогенеза и проанализировать явления, суммарным выражением которых были предыдущие термограммы.

При исследованиях этого типа фотографическая запись часто бывает неудобна тем, что ее результаты можно видеть только по окончании опыта; поэтому полезно дополнять ее такой записью, которая может прочитываться одновременно с ведением опыта, что дает возможность шаг за шагом следить за всеми изменениями термогенеза. Эта возможность может

быть осуществлена в настоящее время с помощью самописцев типа «фотопена» Бекмана (рис. 112). Они состоят из подвижной каретки, снабженной двумя фотоэлементами, которые управляют мотором, приводящим ее в движение*. Каретка перемещается, следуя за световым пучком гальванометра, включенного в оболочку микрокалориметра. Она снабжена пером, записывающим ее перемещения на равномерно развертывающейся ленте градуированной бумаги. Большим преимуществом этой системы является то, что она дает возможность видеть кривую термогенеза



Рис. 113. Приборы, применяемые для изучения термогенеза живых объектов: растений, животных, микроорганизмов.

одновременно с процессом записи и по мере надобности менять условия опыта в зависимости от реакций изучаемого живого объекта. К тому же этот метод позволяет вести запись в течение очень длительного времени, так как лента может быть взята любой длины.

На рис. 112 представлен один из микрокалориметров, установленных в Монреальском университете и оборудованных «фотопеном». Такие приборы нуждаются в сильном источнике света, что требует применения вентиляции, отсасывающей от лампы горячий воздух и выводящей его из калориметрической кабины наружу (через вертикальный трубопровод, который расположен над «фотопеном»). На втором плане виден сам микрокалориметр — цилиндрический блок диаметром 70 *см* и высотой 80 *см*. Сверху крепится лампа, используемая в тех опытах, при которых требуется освещение микрокалориметрической камеры.

При исследовании биологических объектов во многих случаях желательно работать при температурах от 0 до 20°. В связи с этим последние наши приборы мы снабдили змеевиками, по которым может циркулировать холодная вода или другая охлаждающая жидкость. Это позволяет

* Описание этого механизма дано выше (см. гл. XI и рис. 35 в ч. I).

снизить температуру относительно температуры лаборатории, чего нельзя было сделать в предыдущих моделях. При пользовании такими охлаж-

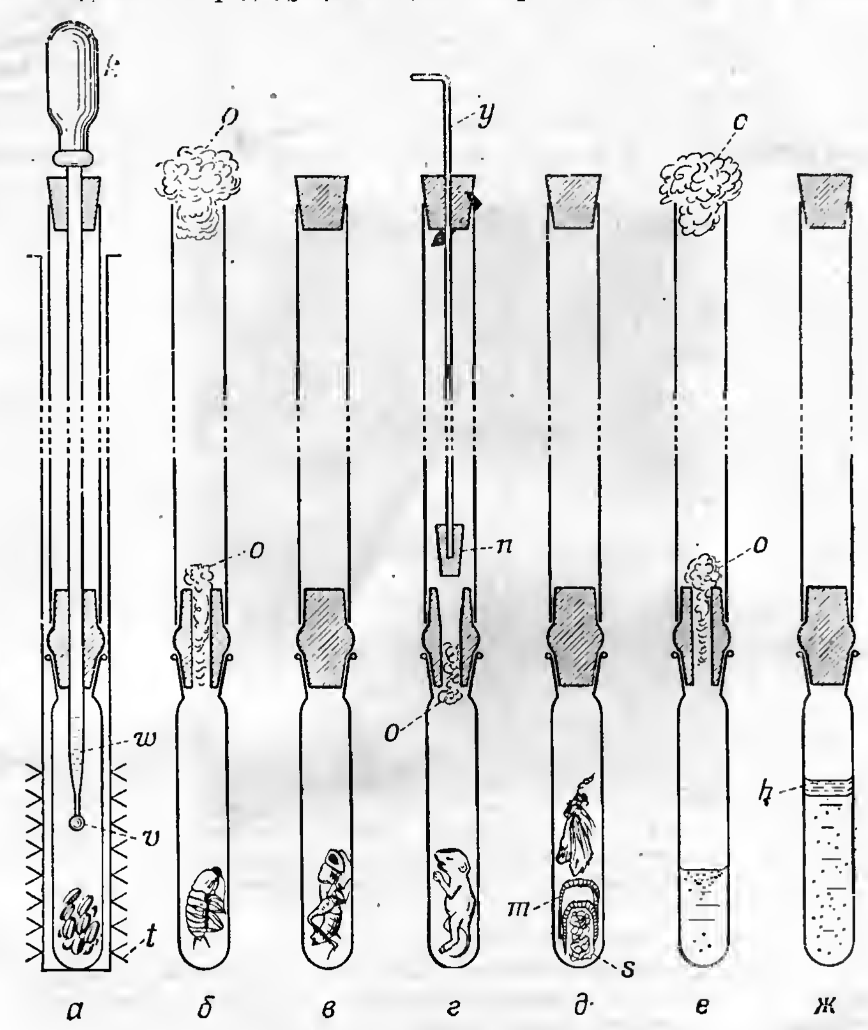


Рис. 114. Схематическое устройство приборов, фотография которых приведена на рис. 113.

а — прибор, применяемый для изучения процесса прорастания; *w* — трубка с оттянутым концом, содержащая воду; *k* — резиновая груша; *v* — вазелиновая пробка; *t* — термопары; *б* — прибор, обеспечивающий живому объекту условия нормального дыхания благодаря проникновению воздуха через ватные пробки *о*; *в* — прибор для помещения животного в условия асфиксии; *г* — прибор, представляющий собой комбинацию приборов *б* и *в*; пробка *n*, которой можно манипулировать при помощи стержня *y*, дает возможность закрывать в ходе опыта отверстие *о* и таким образом ставить животное в условия асфиксии; *д* — прибор, дающий возможность удалять углекислый газ, выдыхаемый животным; на дно калориметрической камеры помещено небольшое количество стеклянной ваты, увлажненной раствором едкого натра *s*; соприкосновению с едким натром живого объекта препятствует двойная металлическая сетка *m*; *е* — прибор, применяемый для изучения культур аэробных бактерий; *ж* — прибор для изучения анаэробных организмов; *h* — слой вазелинового масла.

дающими устройствами надо предусматривать также специальные приспособления для осушения воздуха, чтобы избежать конденсации влаги на охлажденных частях прибора.

Некоторые из приборов, применяющихся для исследования живых объектов — растений, животных, культур бактерий, культур тканей — представлены на рис. 113 и 114. Мы дадим описание этих приборов и способов их употребления при описании соответствующих опытов.

Как и все другие новые биологические дисциплины (генетика, цитология, биохимия, физиология, экология и т. д.), физиологическая микрокалориметрия черпает материал для исследований во всех группах животных, растений и простейших, которые доступны для экспериментирования. Чем разнообразнее материал, тем интереснее те выводы, которые могут быть сделаны из сравнения этих данных. Мы будем описывать полученные нами результаты в следующем порядке: растения, микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные.

Г Л А В А

I

РАСТЕНИЯ

В этой главе мы излагаем основные результаты анализа первых фаз прорастания различных семян, полученные при помощи наших микрокалориметров. Именно эта методика дала нам возможность: 1) из ряда развертывающихся при прорастании явлений выделить несколько разных фаз: физико-химический термогенез, мертвый период и биологический термогенез; 2) выявить видовую специфичность кривых термогенеза (термограмм) и их изменения в зависимости от температуры и 3) обнаружить существование градиентов термогенеза в растущих стеблях.

I. ТЕРМОГРАММЫ ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЯН

Выделение тепла семенами в процессе прорастания — факт хорошо известный и являющийся классическим примером термогенеза растений. Суммарные калориметрические измерения проводятся на этом материале с давних пор. При таких измерениях термометр погружают в массу влажных семян, помещенных в сосуд с хорошей теплоизоляцией, отмечают прогрессивное повышение температуры и, зная теплоемкость всей системы, вычисляют на основании этих данных количество выделившегося тепла. Этот метод страдает двумя серьезными недостатками.

1. Он вынуждает экспериментировать с большой массой семян, вследствие чего те из них, которые находятся в середине, попадают в условия асфиксии, а это особенно нежелательно потому, что как раз на этой стадии своего развития прорастающее семя нуждается в большом количестве кислорода.

2. Он приводит по самой своей сущности к прогрессирующему повышению температуры всей массы семян, что лишает получаемую таким путем кривую тепловыделения почти всякого физиологического значения. Действительно, термогенез любой живой ткани сильно меняется в зависимости от температуры. Поэтому для того, чтобы кривая тепловыделения имела определенный физиологический смысл, она должна быть получена при постоянной температуре, что, по-видимому, неосуществимо

при пользовании только что описанной методикой. Кривая, которую она дает, является своего рода химерой*— смесью нескольких кривых: ее начало отражает термогенез при исходной температуре опыта, а конец кривой соответствует совсем другому термогенезу, свойственному уже конечной температуре, причем между этими двумя точками располагается целый ряд промежуточных величин.

Совсем иные условия складываются при пользовании микрокалориметрами Тиана — Кальве. Прежде всего в этом случае можно оперировать очень малыми количествами семян, что дает возможность обеспечить каждому из них удовлетворительные условия дыхания. Нередко имеется даже возможность вести опыт только с одним семенем, благодаря чему создается оптимальная для его развития обстановка. Кроме того, в связи с самым принципом конструкции прибора (его описание дано в части 1) незначительное количество излучаемого тепла быстро поглощается здесь массой калориметра, вследствие чего температура материала не подвергается в ходе опыта сколько-нибудь заметным колебаниям.

Прибор, которым мы в основном пользовались для изучения термогенеза прорастания, представлен на рис. 114, *а*; на рис. 113 он крайний слева. В его состав входит длинная центральная трубка *w* с оттянутым концом, снабженная резиновой грушей *k*, с помощью которой можно, после того как установится температурное равновесие, увлажнять семена каплями воды. Неудачи, постигавшие нас на первом этапе опытов, объяснялись чаще всего тем, что вода начинала капать на семена еще до того, как устанавливалось температурное равновесие. Мы устранили это неудобство, поместив на оттянутый кончик трубки маленькую вазелиновую пробку *v*. При наличии такой пробки вода может капать из трубки только в том случае, если это препятствие преодолевается давлением на грушу *k*.

На рис. 115 представлена термограмма при 24°, полученная при помощи фотографической записи для 1 *г* зерна озимой пшеницы сорта Блекхаук, смоченного 1 *мл* дистиллированной воды; опыт проводился в темноте. В момент, соответствующий экспериментальному нулю, воду выливают на зерно, вследствие чего немедленно начинается тепловыделение, которое быстро возрастает, а через 20—40 *мин* достигает максимума, соответствующего 1,2 *кал/час*. Затем тепловыделение снижается и может дойти до нуля или по истечении 5 *час* (точка *B* на рис. 115) стать даже отрицательным (поглощение тепла). Эта первая фаза термогенеза *OAB* является, по-видимому, просто результатом увлажнения сухого вещества семян; она наблюдается также и в случае мертвых семян. Мы назвали эту фазу физико-химическим термогенезом для того, чтобы отличить ее от последующих фаз, когда в процесс будет вовлечена активность живых клеток (Прат и Кальве, 1944, а).

Эта фаза термогенеза, являющаяся немедленным результатом увлажнения, играет в жизни проростка особенно важную роль. Она соответствует гидростадии, т. е. той стадии развития, когда проросток способен реагировать только на такой фактор, как влажность. Приведение зерна в соприкосновение с водой очень точно отмечает момент перехода его из статической фазы в динамическую — гидростадию. Этот момент является необходимой отправной точкой развертывания процесса прорастания (Прат, 1944, *б*).

---

* Химерами в биологии называются получающиеся иногда при прививках растения, состоящие из сросшихся тканей привоя и подвоя, например паслена и томата.— *Прим. перев.*

В дальнейшем на протяжении периода, длящегося (при 24°) с пятого по десятый час с момента увлажнения, выделение тепла становится слабым или совсем прекращается, а иногда вместо выделения может происходить даже поглощение тепла*; мы назвали эту фазу мертвым периодом (*BC* на рис. 115). Затем тепловыделение начинает прогрессивно возрастать (*CD* на рис. 115) вследствие того, что вступают в действие физиологические процессы, связанные с прорастанием: подъем интенсивности дыхания, вмешательство ферментов, гидролизующих запасные вещества

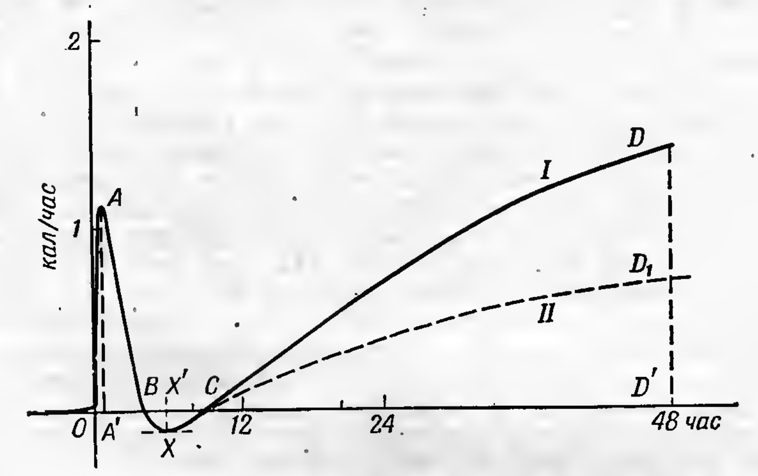


Рис. 115. Термограмма, полученная при 24° в темноте для 32 зерен озимой пшеницы Блекхаук общим весом 1 *г*, увлажненных 1 *мл* дистиллированной воды.

O — момент начала опыта (увлажнение зерна); *OAB* — физико-химический термогенез; *BC* — мертвый период; *CD* — биологический термогенез в нормальных условиях. Кривая CD_1 отражает термогенез зерна, помещенного в условия асфиксии путем увлажнения его 2 *мл* воды (Прат, 1952).

семени, и т. д.; этой фазе мы дали название «биологический термогенез». У предварительно убитых семян такой термогенез отсутствует. Фаза биологического термогенеза соответствует вступлению семени в термостадию, т. е. в ту фазу прорастания, когда проросток становится чувствительным к температуре, в то же время сохраняя чувствительность и к присутствию воды, что продолжает оставаться необходимым условием дальнейшего прорастания. Следует отметить, что, начиная с наступления термостадии — и тоже в связи с быстрым нарастанием интенсивности дыхания,— становится, в свою очередь, необходимым и присутствие кислорода, в котором до этого семена не нуждались. Это легко проверить, помещая семена в условия асфиксии, например путем погружения их в воду: в этом случае кривая термогенеза идет вверх гораздо более медленно (CD_1 на рис. 115).

При помощи описанного выше экспериментального прибора наблюдения над биологическим термогенезом могут проводиться в течение

* Наблюдаемое тепловыделение представляет собой суммарный итог разных физико-химических процессов: увлажнения сухого вещества, адсорбции воды на его частицах, набухания коллоидов, растворений, гидролизов и т. д. Одни из этих процессов экзотермичны, другие эндотермичны. Неудивительно поэтому, что на некоторых этапах прорастания, когда эндотермические процессы начинают временно преобладать над экзотермическими, суммарное тепловыделение становится отрицательным.

нескольких дней (рис. 116). Тем не менее, если надо продлить опыт на срок свыше трех дней*, приходится прибегать к несколько иным приборам, дающим возможность освещать семена внутри калориметра. Действительно, проростки переходят в это время в световую стадию, т. е. в такую фазу развития, начиная с которой они становятся чувствительными к свету, в то же время сохраняя чувствительность к факторам, оказывавшим

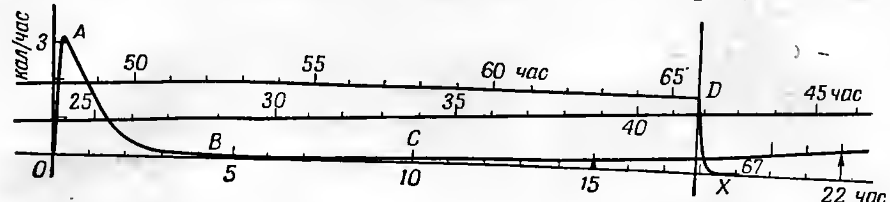


Рис. 116. Фототермограмма зерна, полученная при помощи прибора для фотозаписи с вращающимся барабаном; на рисунке совмещены три графика, так как запись продолжалась в течение трех дней; на кривых указано количество часов, прошедших с момента начала опыта.

1 г озимой пшеницы сорта Анри, 30 штук семян, 34,6°; для увлажнения брали 1 мл воды, содержащей 100 γ стрептомицина.

на них влияние и ранее, т. е. к влажности и температуре. Следует отметить, что на этой стадии в связи с необходимостью света начинает действовать еще один фактор: потребность проростков в углекислом газе.

Описание приборов, дающих возможность наблюдать, как действуют на проростки свет, углекислый газ и кислород, будет дано ниже, в разд. VIII и IX.

II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Форма термограмм изменяется в зависимости от температуры окружающей среды. На рис. 117 приведены термограммы семян злаков, полученные при разных температурах: 17° (кривая *I*), 23° (кривая *II*), 29° (кривая *III*) и 34° (кривая *IV*).

В пределах этих опытов видно, что повышение температуры (рис. 118)

1) сокращает продолжительность физико-химического термогенеза (*OB*);

2) повышает максимум (*AA'*) этого термогенеза;

3) сокращает время (*OC*), ускоряя наступление биологического термогенеза и укорачивая мертвый период (*BC*) (Прат, 1951 и 1952).

Эти результаты обобщены на рис. 118, где показаны изменения начальных характеристик *OB*, *OC* и *AA'* в зависимости от температуры. Следует отметить, что *OB* и *AA'* изменяются в противоположных направлениях, что в сумме приводит к образованию за время физико-химического термогенеза одного и того же количества тепла, причем поверхность *OAB* остается довольно постоянной.

Эти результаты показывают также, что для сравнения начальных характеристик термограмм разных видов необходимо вести опыты при одинаковой температуре. Впрочем, по отношению к одному и тому же

* Рисунок 116 показывает, что уже через 48 *час* рост биологического термогенеза замедляется, чего не происходило бы, если бы проростки находились в нормальных условиях развития.

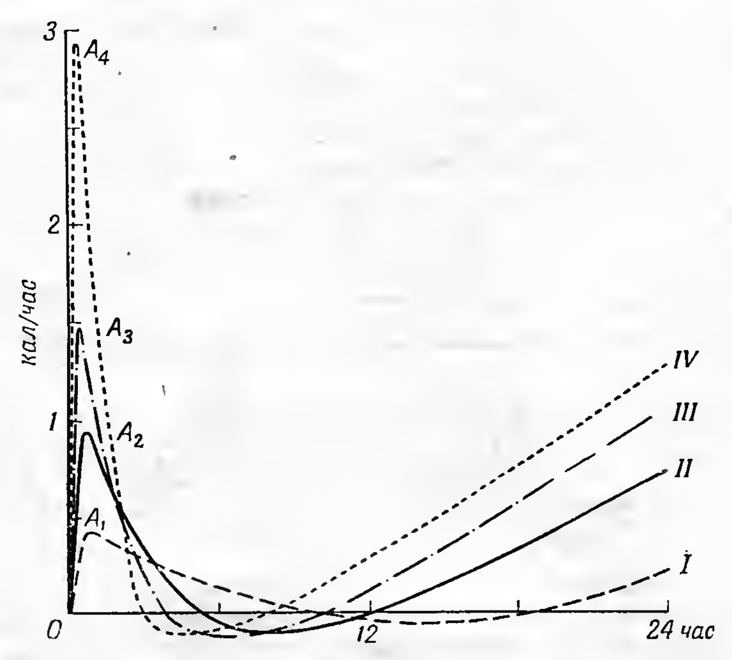


Рис. 117. Термограммы зерна при различных температурах. *I* — 17°; *II* — 23°; *III* — 29°; *IV* — 34°.

изменению температуры реакции разных видов неидентичны. Следовательно, строя для каждого вида кривые, подобные приведенным на рис. 118, и сравнивая их между собой, можно обнаружить между видами и другие черты сходства и различия и выделить новые видовые признаки (вторичные характеристики), относящиеся на этот раз к температурным коэффициентам кривых. Для построения насколько возможно более полных кривых представляет интерес продлить температурную шкалу вниз до нуля. С этой целью мы воспользовались охлаждающими приборами, упомянутыми во введении.

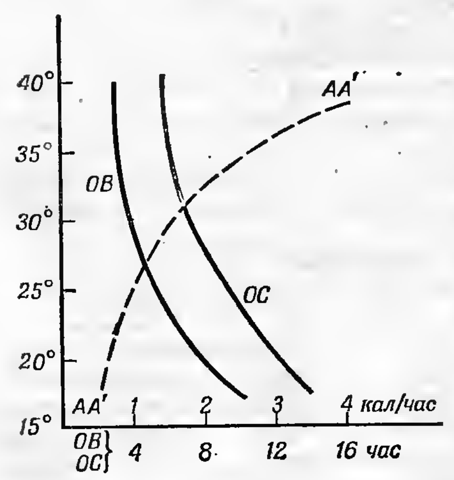
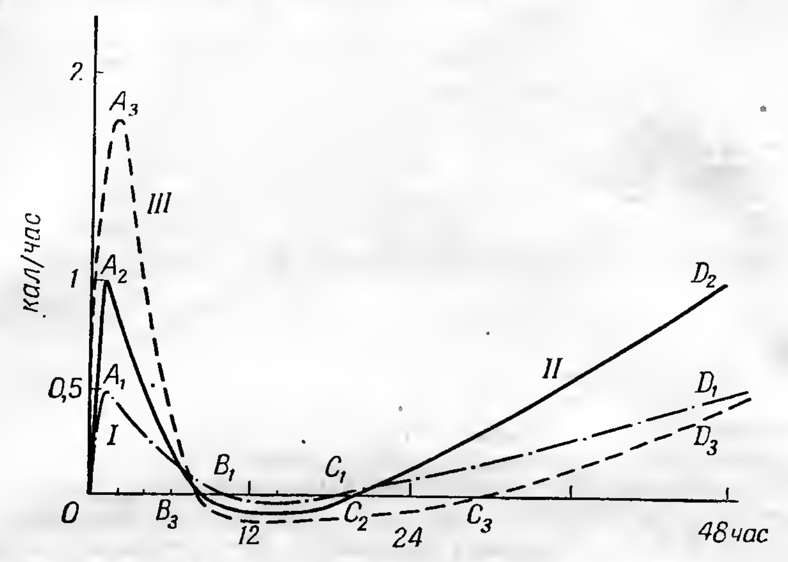


Рис. 118. Изменения начальных характеристик *OB*, *OC* и *AA′* термограммы зерна в зависимости от окружающей температуры.

III. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СЕМЯН

Мы уже видели, что выделение тепла в фазе физико-химического термогенеза есть результат увлажнения тканей семени (запасных веществ, протоплазмы, оболочек и т. д.). Поэтому, если перед опытом подвергнуть семена очень сильному высушиванию, количество тепла, выделяющегося в течение этой первой фазы термогенеза, окажется возросшим (Прат и Кальве, 1945, *а*).

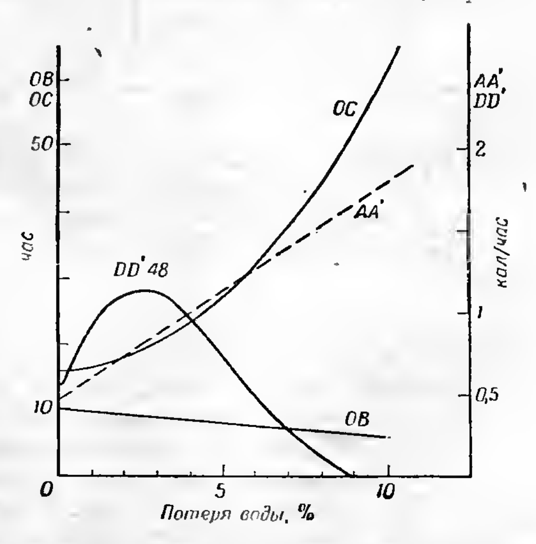
На рис. 119 представлены термограммы, полученные для зерна, предварительно подвергавшегося обезвоживанию в вакууме в присутствии



Р и с. 119. Термограммы зерна, подвергавшегося предварительному обезвоживанию в вакууме в присутствии фосфорной кислоты.

Обезвоживание в течение 2 дней — кривая *II* и в течение 24 дней — кривая *III*. Кривая *I* контрольная для зерна, не подвергавшегося предварительному обезвоживанию (Прат, 1952).

фосфорной кислоты в течение двух дней (кривая *II*) и 24 дней (кривая *III*); кривая *I* — контрольная. Из графика видно, что значение максимума *AA′* после 2-дневного высушивания зерна возросло вдвое, а после 24-дневного — вчетверо. Поскольку такая обработка мало сказывается на продолжительности физико-химического термогенеза, постольку общее количество тепла, выделившегося за счет физико-химического термогенеза, изменяется почти пропорционально изменениям максимума *AA′*. Термогенез биологический в свою очередь тоже может при этом увеличиваться, хотя и в меньшей степени (C_2D_2 на рис. 119), однако при том условии, если обезвоживание не зашло слишком далеко (Брапе, 1949). На рис. 120 показано, как изменяются при 17° начальные характеристики термограммы зерна в зависимости от предварительного высушивания. Соответствующие значения характеристик отло-



Р и с. 120. Изменения начальных характеристик термограммы зерна *OB*, *OC*, *AA′* и *DD′ 48* в зависимости от предварительного обезвоживания. Опыт проводился при 17°.

На оси абсцисс — потеря воды в процентах к исходному весу семян. На оси ординат: слева — время *OB* и *OC* в часах; справа — значения *AA′* и *DD′* 48 в калориях в час.

жены по осям ординат: для *OB* и *OC* — в часах, для *AA'* и *DD' 48* — в калориях в час (*DD' 48* — значение биологического термогенеза через 48 *час* после увлажнения семян).

Из графика видно, что если подвергать семена все большему и большему обезвоживанию, то величина *OB* слегка уменьшается, тогда как величины *AA'* и *OC* сильно увеличиваются; наконец, величина *DD' 48* испытывает более сложное изменение: она достигает своего максимума при потере семенами около 3% воды, а затем по мере дальнейшего их обезвоживания снижается.

IV. ПОПЕРЕМЕННОЕ УВЛАЖНЕНИЕ И ВЫСУШИВАНИЕ

Отметим, что приведенные ниже результаты относятся лишь к данному образцу и определенному моменту, но от опыта к опыту обнаруживают значительные колебания в зависимости от сорта, условий сбора семян и их возраста, а также от вредных влияний, которым они могли подвергаться. Для достижения известной стандартизации условий следует хранить семена в специальных сушилках при постоянной температуре и влажности. Но даже и в этом случае нет возможности избежать возникновения различий, так как всегда приходится считаться с наличием одного фактора, устранить который мы не в состоянии, а именно со

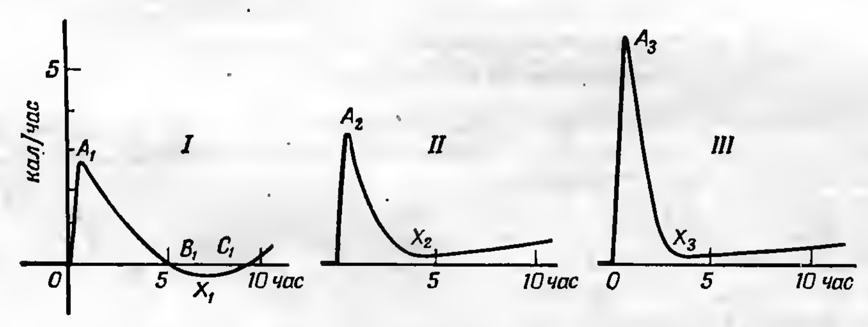


Рис. 121. Влияние попеременного увлажнения и высушивания на физико-химический термогенез зерна.

I — первое увлажнение, после которого зерно просушивалось в течение двух дней, а затем было снова взято в опыт и дало кривую *II*. После повторного двухдневного высушивания и последующего увлажнения оно дало термограмму *III* (Прат, 1952).

старением семян. А это приводит к тому, что один и тот же образец, хранящийся в строго постоянных условиях, дает тем не менее показатели, прогрессивно изменяющиеся в течение ряда недель хранения (см. разд. V).

В природе часто случается, что семя, лежащее на поверхности почвы или на незначительной глубине, претерпевает резкие колебания влажности. С точки зрения физиологии прорастания интересно знать, к каким изменениям это приводит. На рис. 121 представлены термограммы, полученные для одного и того же образца зерна, который был сначала намочен (кривая *I*), затем высушен, снова намочен (кривая *II*), еще раз высушен, и наконец намочен в третий раз (кривая *III*). Кривые показывают, что продолжительность физико-химического термогенеза с каждым разом уменьшается; вместе с тем максимум *AA'* увеличивается, и в результате общая сумма тепла, выделившегося в процессе термогенеза, оста-

ется в основном постоянной. Создается впечатление, что покровы зерновки становятся все более и более проницаемыми. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что мертвый период — эндотермическая фаза, которая налицо в первом опыте,— в последующих опытах исчезает. Химическая природа запасных веществ от опыта к опыту меняется в связи с мобилизацией расщепляющих ферментов, вызываемой увлажнением, и начало биологического термогенеза соответственно ускоряется.

Эти результаты — сокращение периода физико-химического термогенеза и возрастание его максимума в условиях попеременного высыхания и увлажнения семени — важны с точки зрения понимания экологических следствий этих процессов. Действительно, в полупустынных зонах семена особенно подвержены такой «гидрогимнастике» в связи с частым высыханием поверхностных слоев почвы. Именно в этом можно видеть одну из причин быстроты прорастания, характеризующей семена большинства растений, живущих в таких климатических условиях: они начинают прорастать, как только подвергнутся достаточно обильному и продолжительному увлажнению.

V. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ СЕМЯН; ПЕРИОД ПОКОЯ

Изменения, через которые проходит термограмма образца семян, хранящихся в постоянных условиях температуры и влажности, могут быть использованы как метод изучения одной из наиболее сложных проблем физиологии растений — проблемы покоя семян, представляющей специальный интерес с точки зрения агрономической практики.

Известно, что многие семена тотчас же вслед за уборкой не прорастают: для этого им необходимо пройти «послеуборочное дозревание» в определенных условиях температуры, влажности и освещения. Этот период носит название диапаузы созревания. Для выхода из диапаузы семена разных видов нуждаются в различных условиях: одним требуется тепло, другим — холод; одним — сухость, другим — влажность; одним — темнота, другим — свет определенной длины волны и интенсивности — и все это на совершенно определенных этапах старения (Шуар, 1951).

Диапауза может быть связана с факторами двух типов. Одни из них — это факторы побочного характера, каким является, например, торможение прорастания, зависящее от той или иной степени проницаемости семенной кожуры на разных стадиях старения семян. Другие факторы — это факторы внутренние, такие, как состояние покоя самого зародыша, связанное исключительно с процессом старения последнего. Наконец, задерживать прорастание могут ингибиторы — вещества, диффундирующие в семя из самого плода, или же токсины, вырабатываемые другими растениями и присутствующие в почве — явление, известное под названием телетоксии (Бертран, 1946). Выше мы видели, каким образом можно, пользуясь микрокалориметром, проследить изменения проницаемости семенных покровов при сменах влажности и сухости, которым подвергаются семена. Этот прибор дает вместе с тем возможность численно охарактеризовать состояние покоя семян и проанализировать влияние различных факторов, способных углубить это состояние или его ослабить.

В качестве критерия энергии прорастания мы можем взять величину *DD' 48* биологического термогенеза после 48 *час* увлажнения. Она изме-

няется в направлении, противоположном состоянию покоя семян. В случае хлебных злаков здесь следует принимать во внимание три фактора: 1) возраст зерна*, 2) степень его сухости до опыта и 3) температуру в момент увлажнения. Первые два фактора обычно связаны друг с другом, так как в нормальных условиях хранения на складе по мере старения зерна происходит и его высыхание. В разд. III было показано, как высыхание влияет на термогенез. Состояние покоя семян у злаков, вообще говоря, ксеролабильно, т. е. оно снимается несколькими неделями подсушивания. Это защитное приспособление растения — оно препятствует прорастанию семян в колосе в тех случаях, когда дождливый сезон начинается раньше достижения семенами полной зрелости. Сорта овса обладают самым длительным периодом покоя, сорта ржи — самым коротким. Высыхание повышает гидрофильность зерна, и это проявляется в тех изменениях, которым подвергается термограмма, особенно в первой своей фазе; физико-химический термогенез при этом сильно возрастает (см. рис. 119 и 121). Предварительное обезвоживание семян приводит, таким образом, к своего рода искусственному старению. Это явление можно сравнить с растягиванием пружины: чем больше высушивают зерно, тем более высокой степени конечного увлажнения оно достигает при намачивании и тем больше будет количество выделившегося при этом тепла. Соответствующая деформация термограммы указывает на то, что сильнее высушенное зерно активнее взаимодействует с водой.

И наоборот, прорастание может быть задержано незначительными количествами растворимых веществ, известных под общим названием бластоколинов, к которым относятся многочисленные органические кислоты (лимонная, яблочная, виннокаменная, кофейная, феруловая, коричная), а также спирты, эфирные масла и алкалоиды, которые часто и обусловливают состояние покоя семян. Все это приводит к необходимости исследовать влияние, оказываемое на биологический термогенез веществами, содержащимися в воде, увлажняющей семена.

VI. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ

Если к воде, в которой намачивают семена, добавить 5% этилового спирта, физико-химический термогенез не изменится, но наступление биологического термогенеза будет задержано: мертвый период затягивается при этом до бесконечности. Однако семена не отмирают окончательно, так как после извлечения их из раствора спирта и помещения в чистую воду они прорастают нормально и биологический термогенез осуществляется.

И наоборот, если добавить к воде β-индолилуксусной кислоты в отношении 1 : 10 000 000, т. е. в концентрации $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*, наступление биологического термогенеза в зерне ускоряется: оно начинается при 17° по истечении 10 *час* вместо 15 *час*, а через 48 *час* достигает по сравнению с контрольным образцом удвоенной величины — 0,4 *кал/час* на 1 *г* семян. Это может быть связано с возрастанием интенсивности дыхания, которое наблюдается под влиянием ростовых веществ (Р. Пратт, Робертсон, 1938).

---

* Под «возрастом» в данном случае подразумевается длительность срока хранения зерна.— *Прим. перев.*

В табл. 1 приведены результаты, полученные Браше (1949), которая исследовала влияние, оказываемое растворами Сакса и Кнопа и веществами, составляющими эти растворы, на прорастание зерна при 17°. При смачивании зерна полным раствором Сакса максимум AA' физико-химического термогенеза возрастает втрое по сравнению с контролем (чистая вода): вместо 0,5 он достигает 1,6 *кал/час/г*. При этом продолжительность этой фазы (OB) сокращается до 6 *час* вместо 10 *час*. В результате общая сумма тепла, выделяющегося в течение этой первой фазы, увеличивается

Таблица 1

Термогенез семян и влияние веществ, содержащихся в воде, используемой для их увлажнения

Раствор	Концентрация, *г/л*	Время, *час*		Выделение тепла, *кал/час/г*		Общее количество выделенного или поглощенного тепла, *кал/г*		
		OB	OC	AA'	DD'	OAB	CDD'	BXC
Вода	0	10	15	0,5	0,5	2,4	6	0
Раствор Сакса . .	2,6	6	14	1,6	0,58	3	9	−0,2
$FeSO_4$	0,1	6	45	2,5	0,1	5,32	0,1	−14,6
$CaSO_4$	0,5	6	10	0,4	1,02	0,97	16	−0,2
$MgSO_4$	0,5	5	17	0,4	0,42	1,04	4,2	−0,3
$NaCl$	0,5	7	15	1,06	0,71	2,45	8	0
KNO_3	1	6	12	0,37	1,16	1,11	18,5	−0,1
Раствор Кнопа	2	5	22	0,58	0,66	1,20	8	−0,8

с 2,4 *кал/г* всего до 3 *кал/г*. С другой стороны, мертвый период (BC) становится явно эндотермическим, а биологический термогенез возрастает лишь в незначительной степени.

Если же подействовать на семена веществами, входящими в раствор Сакса, каждым по отдельности, то получаются следующие результаты: сульфат железа в концентрации 0,1 *г/л* приводит к резкому возрастанию максимума физико-химического термогенеза (2,5 *кал/час* вместо 1,6 *кал/час* при смачивании полным раствором Сакса и 0,5 *кал/час* при увлажнении семян чистой водой). Мертвый период становится при этом резко эндотермическим и удлиняется. Такая задержка наступления биологического термогенеза свидетельствует в данном случае об отравлении зерна, которое можно сравнить с отравлением спиртом или другими «бластоколинами». Этот факт ярко подчеркивает необходимость применения уравновешенных растворов для получения хорошего прорастания. Действительно, сульфат железа, применяемый сам по себе, вызывает токсический эффект, но присутствие его в качестве составной части в полном растворе Сакса не влечет за собой при той же концентрации ни малейшего ингибирующего действия на термогенез ввиду того, что другие соли в этом случае оказывают на него обезвреживающее влияние.

Сульфат кальция в концентрации 0,5 *г/л* не увеличивает сколько-нибудь заметным образом физико-химического термогенеза, но вызывает ускорение и возрастание термогенеза биологического, который по истечении 48 *час* дал в результате общую сумму выделения тепла, равную 16 *кал* вместо 6 *кал* в контрольном опыте.

Мы исследовали также влияние на термогенез прорастания антибиотиков. При слабых концентрациях это влияние остается минимальным, что дало нам возможность пользоваться такими веществами для предотвращения развития бактерий в ходе продолжительных опытов (см. рис. 116).

VII. ВИДОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОГЕНЕЗА СЕМЯН

Во всех термограммах, полученных нами для семян культурных и диких видов, мы обнаружили одни и те же основные элементы: физико-химический термогенез, мертвый период, биологический термогенез.

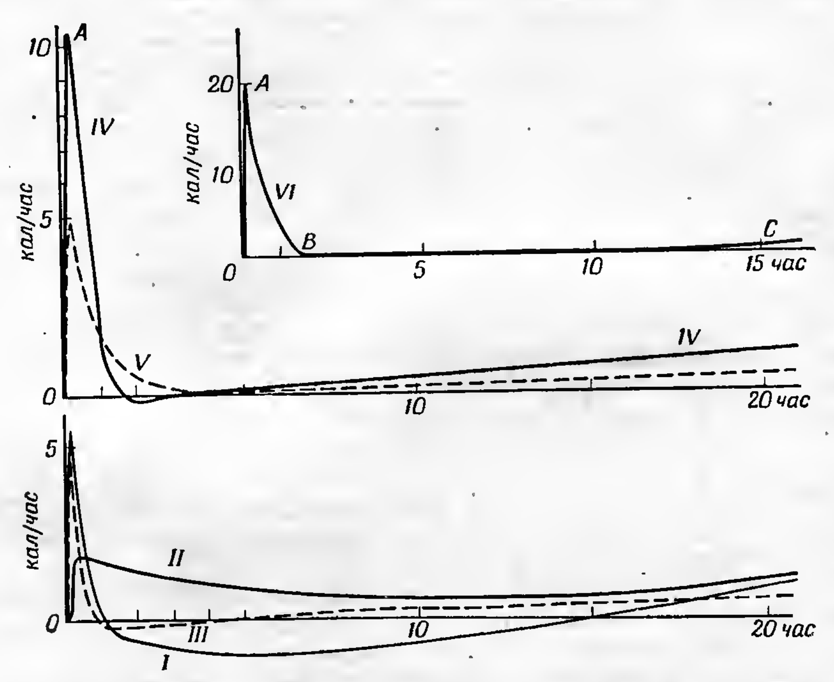


Рис. 122. Сравнение термограмм различных видов культурных растений.
I — сельдерей; *II* — кукуруза; *III* — капуста; *IV* — томат; *V* — свекла; *VI* — лук-порей (сорта, указанные в табл. 2) (Прат, 1952).

Но форма термограмм и численные значения их элементов как по абсциссам (время), так и по ординатам (выделение тепла) значительно варьируют от вида к виду (Прат, 1952).

Рис. 122 дает возможность сравнить между собой кривые термогенеза шести культурных растений: сельдерея, кукурузы, капусты, томата, свеклы и лука-порея. В табл. 2 сведены численные значения, полученные для 24 видов злаков: пшеницы, овса, ячменя, ржи, кукурузы, а также для других культурных растений: кресса, капусты, редиса, сельдерея, моркови, свеклы, лука-порея, томата и льна.

Вообще говоря, мелкие семена по сравнению с крупными дают при физико-химическом термогенезе больший максимум *AA′* и меньшую продолжительность *OB*. Очевидно, это находится в связи с тем, что мелкие семена обладают относительно большей поверхностью, что облегчает проникновение в них воды. Однако это отношение отнюдь не постоянно, что

Таблица 2

Термогенетические характеристики семян некоторых культурных растений при 24°

Культура	Сорт	Количество семян в 1 *г*	Продолжительность фаз термогенеза, *час*			Выделение тепла, *кал/час/г*	
			ОВ	*ОХ'*	*ОС*	*АА'*	*DD'* после 24 *час*
Пшеница	Озимая Блекхаук D	32	4		9	1	0,5
	Озимая Блекхаук M	32	6		8	2,6	0,6
	Яровая Генри D	30	3		6	1	0,7
Овес	Бивер с чешуями D	28	3		5,30	1,6	0,5
	Бивер с чешуями F	28		6,30		4	1,3
	Бивер без чешуй F	37		6		6	1,9
	Рокстон без чешуй	35	5		9	3,5	1,2
Ячмень	Санальта D	22	4		12	0,5	0,5
	Санальта F	22		7		2,5	1,3
	Одербрукер F	32		8,30		2,5	1,6
Рожь	Озимая Хортон J	50		6,30		2	1,2
	Империал M	40		7		2	2
Кукуруза	Инбред 103 F	4	11		20	3	0,6
	Н. У. Дент M	4		10		2,1	0,6
	Голден Саншайн M	4	7		13	2,3	1,1
Кресс	№ 1625 M	552	1,15		2	5	2
Капуста	№ 610 M	236	0,45		3,30	5	0,9
Редис	№ 3608 M	104		0,45		14	2
Сельдерей	№ 1143 M	2292	1		15	6,4	1,9
Морковь	№ 908 M	880	0,45		17	8	0,3
Свекла	№ 765 M	56	4		11	5	0,5
Лук-порей	№ 2160 M	384	1,30		15	20	0,8
Томат	№ 4720 F	400	1,30		3,15	11	1,7
Лен	Роккет Кен 19 J	163		4		5	2

указывает на сложность явления и на невозможность свести его к геометрическим отношениям. Например, табл. 2 показывает, что семена моркови дают более высокий максимум *АА'* (*8 кал/час/г*), чем семена сельдерея (6,4 *кал/час/г*). Между тем они крупнее, так как по произведенным подсчетам 1 *г* семян моркови содержит 880 семян, а сельдерея — 2292. Семена редиса имеют большую величину *АА'* (14 *кал/час/г*), чем семена капусты и кресса (5 *кал/час/г*), а между тем они крупнее (104 семени в 1 *г* против соответственно 236 и 552). Отметим, что в этом последнем примере мы имеем дело с тремя представителями крестоцветных, т. е. с семенами и анатомически и гистологически однотипными. Таким образом, характер термограмм весьма специфичен и не может быть сведен к простым объемным взаимоотношениям. Самые крупные из исследованных семян — зерна кукурузы — обнаруживают более высокий максимум *АА'*, чем многие другие злаки с мелкими зерновками. Периоды же *ОВ* и *ОС* у них более продолжительны, поскольку процесс увлажнения их массы является, естественно, более длительным.

Среди исследованных нами видов выделяются зонтичные: они характеризуются особенно энергичным и коротким физико-химическим термогенезом, за которым следует продолжительная эндотермическая фаза.

У крестоцветных физико-химический термогенез равным образом отличается краткостью и активностью, но последующая эндотермическая фаза у них отсутствует — биологический термогенез наступает быстро и протекает активно. Самым высоким тепловыделением во время физико-химического термогенеза характеризуются томаты, редис и лук-порей — в максимуме AA' они дают соответственно до 11, 14 и 20 *кал/час/г*. Если же судить по производной биологического термогенеза (наклон кривой CD), то наилучшие результаты дают сельдерей, кресс, редис, лен, томат и некоторые сорта ржи.

В целом сравнение термограмм культурных растений позволяет выявить у них интересные видовые свойства, дающие представление о их реакциях на воздействие среды и о приспособлениях к прорастанию у разных сортов этих растений. Таким образом, применение микрокалориметрических методов может в дальнейшем оказаться полезным для агрономов, генетиков и экологов.

Для того чтобы провести более детальное сравнение большого количества сортов, целесообразно записывать их термограммы, пользуясь более широкой шкалой времени. Это в особенности относится к физико-химическому термогенезу, протекающему у некоторых видов крайне быстро и интенсивно (например, у сельдереев и капуст.) Для этой цели можно воспользоваться регистрирующими приборами с переменной скоростью вращения: давая им большее число оборотов, можно растянуть кривую и более тонко проанализировать особенности физико-химического термогенеза.

VIII. ОСВЕЩЕНИЕ ПРОРОСТКОВ В КАЛОРИМЕТРАХ

Во всех предыдущих опытах мы рассматривали только термогенез прорастающих семян и очень молодых проростков. Чтобы проводить эти опыты в течение более продолжительных сроков (от 3 дней до 1—2 недель), необходимо освещать молодое растение, так как в это время оно переходит в световую стадию своего развития, и, если продолжать держать его в темноте, оно подвергнется этиолированию. Для этой цели мы использовали прибор, изображенный на рис. 123.

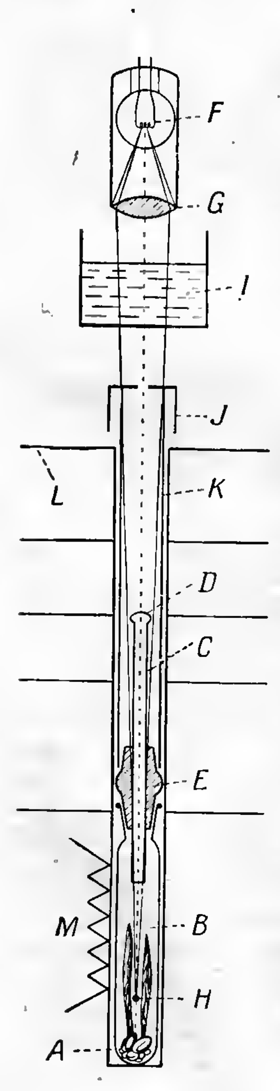


Рис. 123. Схема прибора, дающего возможность в ходе опыта направлять в микрокалориметрическую камеру пучок света.

A — проростки; *C* — стеклянная трубка с прозрачной крышкой *D* (стекло или целлофан); *E* — корковая пробка с отверстием; *F* — источник света; *G* — линза, отбрасывающая в точку *H* изображение источника света; *I* — кювета с водой, предназначенная для поглощения инфракрасных лучей; *J* — стеклянная крышка, закрывающая трубку *K*; *L* — верхний уровень оболочек калориметра; *M* — зона расположения термопар. Для уменьшения размеров рисунка трубка *K* показана на схеме в укороченном виде; ее длина равна 500 *мм*, тогда как длина камеры *B* составляет только 105 *мм*: диаметр трубки и камеры 18 *мм*.

Прибор снабжен лампой F и линзой G, дающей возможность сконцентрировать световые лучи в калориметрической камере B на исследуемом материале, представленном в данном случае проростками пшеницы H. Сосуд с водой I поглощает большую часть инфракрасных лучей, которые привносили бы в прибор излишнее тепло. Прохождение в калориметрическую камеру световых лучей обеспечивается наличием в приборе стеклянной трубки, которая снабжена прозрачной крышкой D и проходит через пробку E. Как будет показано в гл. III, такие же приборы использовались и для изучения тех изменений, которые под влиянием света претерпевает термогенез животных.

Тепло, привносимое световыми лучами, отражается на термограмме повышением уровня ее основания*. Величину этого повышения легко определить, с одной стороны, слепыми контрольными опытами, с другой— путем временного исключения света для проверки хода термогенеза в темноте. Такими способами легко разграничить тепло, выделяемое исследуемым объектом, и то тепло, которое обусловлено освещением.

Наблюдения над термогенетическими реакциями растительного материала, осуществляющимися под влиянием света, всегда должны дополняться анализами атмосферы, в которую помещен этот материал.

IX. ПРИБОРЫ С ПОДВЕДЕНИЕМ ГАЗА К КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ КАМЕРАМ

На рис. 124 изображен один из приборов, которыми мы пользовались для введения в калориметрические камеры смеси газов определенного состава и для анализа ее изменений, проводившегося параллельно с регистрацией термогенеза исследуемых объектов.

Через пробку A, замыкающую калориметрическую камеру, пропущены две стеклянные трубки диаметром 3 *мм*, соединенные с двумя трубками из пластмассы, которые проходят через соединительную трубку B по всей ее длине. Каждая из этих трубок сообщается с газовой бюреткой (C и D). В результате перемещения напорных склянок этих бюреток в калориметрической камере возникает циркуляция газа, которая совершенно устраняет опасность застоя остаточной атмосферы. Одна из бюреток (C) соединена с аппаратом Киппа, вырабатывающим углекислый газ, или с любым другим генератором, дающим возможность вводить в атмосферу камеры тот или иной газ. Другая бюретка (D) сообщается с аппаратом для газового анализа типа Орсà или Холдена.

Когда газ пропускают из бюретки C в бюретку D через калориметрическую камеру, полный газообмен осуществляется за 3 *мин*. В данном случае регистрируется тепло, выделяющееся в результате самых разнообразных явлений: сжатий и расширений, трения газа о стенки трубок, завихрений газа и т. п. Если температура калориметра T_c равна 28°, температура рабочей камеры T_a 21°, емкость бюреток 250 *мл*, а емкость калориметрической камеры 15 *мл*, тогда выделение тепла через 5 *мин* достигает максимума, равного 0,25 *кал/час*. Затем тепловыделение быстро снижается, и тепловое возмущение через 45 *мин* совершенно прекращается. Следовательно, при регистрации температур легко отличить то, что является результатом реакций живого материала, от того, что связано исключительно с термодинамическими явлениями, обусловленными циркуляцией газа. Можно или ввести поправки на отклонения, соот-

* То есть повышением экспериментального нуля. — *Прим. перев.*

ветствующие этой циркуляции, или прервать запись на время возмущения. Прибор с подведением газа очень полезен при постановке продолжительных опытов как на растительном, так и на животном материале, а равным образом и на культурах микроорганизмов. Действительно, он

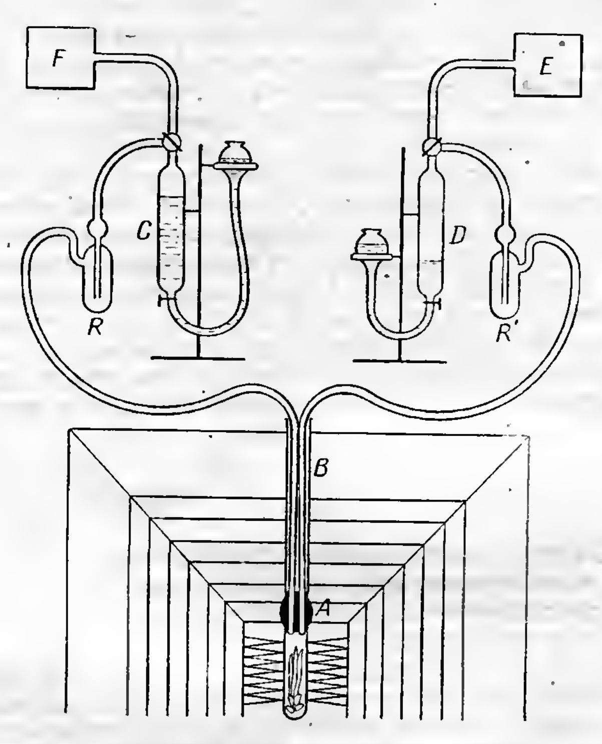


Рис. 124. Прибор, обеспечивающий возможность вводить в калориметрическую камеру газовые смеси определенного состава и анализировать их изменения.

A — пробка, закрывающая калориметрическую камеру; *B*—трубка, внутрь которой вставлены две другие трубки из пластмассы; каждая из них соединена с газовой бюреткой (*C* и *D*); *E* — аппарат для газового анализа; *F* — аппарат Киппа или газовый резервуар под давлением, дающий возможность вводить в калориметрическую камеру углекислый газ, кислород и т. д.; *R*, *R'* — предохранительные резервуары, препятствующие попаданию воды в калориметрическую камеру.

дает возможность снабжать их свежей атмосферой определенного и постоянного состава, исключая таким путем явления автоасфиксии и все колебания термогенеза, которые могли бы быть следствием изменений в составе газовой смеси, содержащейся в камере.

При различных значениях температур калориметра T_c и рабочей камеры T_c наблюдаются изменения величины, формы и даже знака термограммы в связи с тепловым возмущением, влекущим за собой поглощение или выделение тепла. Таким образом, всегда возможно методом последовательных приближений довести разность $(T_c — T_c)$ до такой величины, при которой тепловое возмущение было бы сведено к минимуму. Эта разность варьирует в зависимости от длины трубок, емкости резервуаров и даже от характера материала, заполняющего камеру. В некоторых из

наших опытов оказались подходящими значения $T_c=26°$ и $T_a=24°$: в момент смены газов они приводили лишь к незначительным изменениям в выделении тепла.

X. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ТЕРМОГРАММЫ ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЯН

Подвергая зерна ячменя действию ультразвука, Бюнель и Оболенский (1954) констатировали ускорение их прорастания, вызванное частично увеличением проницаемости покровов зерновки. Применяя радиоактивный фосфор P^{32}, они обнаружили устойчивую активацию обмена веществ также и у проростков, подвергнутых действию ультразвука. Они нашли, что биологический термогенез таких проростков возрос, и это подтверждает результаты, полученные с P^{32}. Проведенные опыты ясно показывают, какими ценными инструментами могут стать регистрирующие микрокалориметры при проведении самых разнообразных физиологических исследований, раз они дают возможность обнаруживать малейшие реакции живой материи на те или иные физические или химические воздействия.

XI. ГРАДИЕНТЫ ТЕРМОГЕНЕЗА В РАСТУЩИХ СТЕБЛЯХ

Известно, что в каждом растущем органе растений устанавливается система взаимозависящих физиологических и физико-химических градиентов, а равным образом и градиентов, находящих свое выражение в гисто-

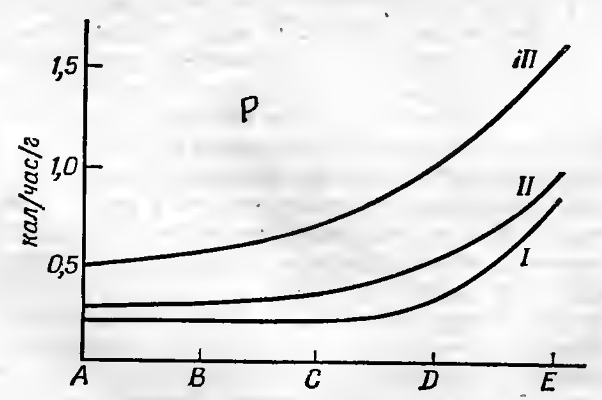


Рис. 125. Градиенты термогенеза в растущем стебле *Solanum tuberosum*.

I — при 25°; *II* — при 31°; *III* — при 37°. На оси ординат отложено тепловыделение в калориях в час на 1 *г* сырой массы, на оси абсцисс — части растения: *A* — центр клубня; *B* — периферическая зона клубня; *C* — основание стебля; *D* — отрезок из середины стебля; *E* — верхушка стебля.

логии и анатомии растения (Прат, 1945, 1948—1951). Среди физиологических градиентов особый интерес представляют градиенты термогенеза. Действительно, как мы имели возможность показать выше, растительный термогенез есть прежде всего функция активности деления клеток. Именно

те ткани, где клетки активно делятся, дают наибольший поток тепла. Примером могут служить проростки в период прорастания семян. Следовательно, измерение градиента термогенеза растущего стебля или корня позволяет установить распределение вдоль этого органа митотической активности. Более того, это наиболее надежный способ, позволяющий минута за минутой проследить за изменениями этой активности.

На рис. 125 изображены результаты, полученные для растущих стеблей картофеля при трех температурах: 25, 31 и 37°. Измерения сделаны для различных отрезков стебля. График показывает, что верхушка стебля выделяет на единицу веса примерно втрое больше тепла, чем его основание. Последнее, напротив, дает цифры выделения тепла, мало отличающиеся от соответствующих величин для клубня.

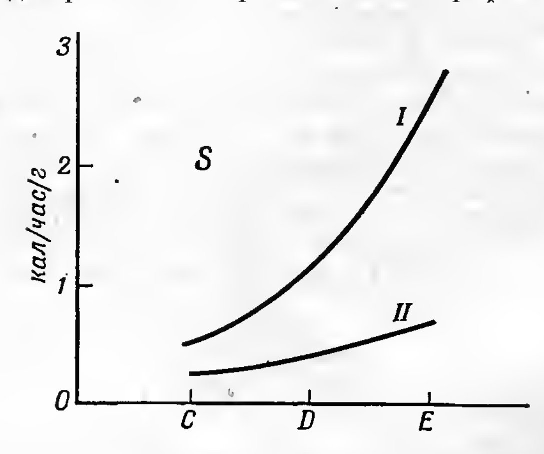


Рис. 126. Градиенты термогенеза в растущем стебле *Asparagus officinalis*.

C — основание, *D* — середина, *E* — верхушка стебля; кривая *I* получена в начале опыта, кривая *II* — шестью часами позже. Температура опыта 31°.

На рис. 126 представлен термогенез стебля спаржи (*Asparagus officinalis*) при 31°. Различия выражены здесь еще более ярко, чем в прыдыдущем случае: верхушка стебля выделяет в шесть раз больше тепла, чем основание (кривая *1* на рис. 126), несомненно, потому, что в апикальной части стебля спаржи митозы по сравнению с картофелем еще более многочисленны. Однако это справедливо только для начала опыта, так как у спаржи мы отметили более быстрое падение термогенеза в апикальной зоне. По истечении 6 *час* термогенез этой зоны снижается до величины, меньшей 0,8 *кал/час/г*, вместо 2,8 *кал/час/г* в первый час опыта. По-видимому, после деления стебля на отрезки ткани спаржи сохраняют свою митотическую и термогенетическую активность в течение менее длительного времени, чем стебель картофеля. Однако можно снова вызвать у них термогенез и довести его до исходного уровня, обрабатывая их растворами индолилуксусной кислоты.

Мы сравнивали также выделение тепла стебельками проростков и семядолями. Хорошим материалом с этой точки зрения являются в силу их крупных размеров проростки *Persea gratissima* (авокадо). При 25°, например, мы нашли для семядолей этого растения среднюю величину тепловыделения равной 0,25 *кал/час/г*, тогда как у осевых органов проростков соответствующая величина равнялась 0,9 *кал/час/г*.

XII. ТЕРМОГЕНЕЗ ЦВЕТЕНИЯ

В момент распускания цветочных органов ареной активного термогенеза становятся в первую очередь тычинки, а потом семяпочки. Известно, например, что в соцветии арума, завернутом в кроющий лист, максимальная температура может на много градусов превышать тем-

пературу окружающей среды. Микрокалориметры дают возможность расширить и уточнить эти наблюдения.

Для корзинок *Tragopogon pratense* мы обнаружили при 31° выделение тепла, равное 2 *кал/час/г*, тогда как цветонос дал только 0,07 *кал/час/г*, т. е. почти в 30 раз меньше. У соцветий *Dactylis glomerata* наблюдалось при 31° выделение тепла в количестве 1,8 *кал/час/г* против 0,1 *кал/час/г* в междоузлиях стеблей, которые несли эти соцветия. Эти сравнительные данные относятся пока только к соцветиям в целом. Мы имеем в виду провести в этой области более детальное исследование и сравнить термогенез различных частей цветочных органов: пыльников по сравнению с тычиночными нитями, семяпочек по сравнению со столбиками, рыльцами, лепестками и т. д. В дальнейшем, когда будет выполнено достаточное количество измерений, мы сообщим о результатах.

XIII. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОГЕНЕЗА РАСТЕНИЙ

Рассмотренные нами термограммы растений обладают некоторыми характерными особенностями, которые полезно подчеркнуть, прежде чем переходить к исследованию других категорий живых объектов, так как они будут представлять более сложные случаи. Прежде всего мы можем отметить однотипность термограмм растений: кривые совершенно однообразны; отражаемые ими колебания потока тепла медленны и постепенны, без всяких нарушений и неправильностей. Единственный случай резкого изменения теплового режима был представлен первой фазой прорастания, наступающей немедленно вслед за увлажнением семян. Но быстрое возрастание расхода тепла, наблюдающееся в этот момент, как мы уже подчеркивали, является следствием исключительно физико-химических явлений, а не физиологической активности, присущей живым клеткам.

Как мы уже указывали выше, термогенез растений в собственном смысле слова является главным образом функцией митотической активности. Именно растущие меристемы являются главнейшими очагами выделения тепла. Однако и те растительные ткани, в которых не происходит митозов, все же проявляют термогенез, хотя и более слабый, но все же поддающийся учету, при условии если эти ткани находятся в состоянии активной жизнедеятельности, т. е. в соответствующих условиях температуры и влажности. Этот термогенез служит выражением их основного обмена веществ. С другой стороны, интенсивный термогенез, который мы наблюдали у цветов в момент распускания, связан не только с клеточными делениями, но и с внезапной вспышкой обмена веществ репродуктивных органов, со своего рода интоксикацией их тканей, выражающейся в быстром нарастании у них интенсивности дыхания и в их раннем отмирании.

В целом подъем термогенеза растительной ткани соответствует нарастанию интенсивности ее дыхания, но колебания этих двух величин не связаны между собой строгой пропорциональностью. Поэтому неправильно пытаться, как это иногда делают, косвенным путем устанавливать тепловыделение на основании измерений дыхательного обмена. Коэффициент конверсии изменяется от случая к случаю, и совершенно обязательным является прямое измерение количеств выделившегося тепла и проведение наблюдений над характером теплообразования. Равным

образом и суммарное измерение числа калорий, выделившихся за данный отрезок времени, с последующим вычислением средней величины тепловыделения путем деления этой цифры на время дает лишь очень неполное представление об изучаемых явлениях в связи с существенными изменениями, происходящими в ходе процесса. Это верно уже по отношению к растениям, которые составляют, пожалуй, наименее сложную с этой точки зрения группу среди тех живых объектов, на которые могут быть распространены микрокалориметрические исследования; именно поэтому с них мы и начали наше изложение. Еще в большей степени это справедливо по отношению к объектам, которые мы будем рассматривать в дальнейшем, т. е. к бактериям и животным, так как у них колебания термогенеза — это уже вопрос не часов, а минут. Эти колебания могут оказаться весьма быстрыми, и в таких случаях, чтобы детально разобраться во всей сложности явлений термогенеза, необходимо располагать малоинерционным прибором с непрерывной записью.

Г Л А В А

II

МИКРООРГАНИЗМЫ И КУЛЬТУРЫ ТКАНЕЙ

В главе показаны различные особенности процесса тепловыделения, характерные для культур бактерий. В полученных термограммах мы отмечаем прежде всего некоторые общие характерные черты, присущие термогенезу микроорганизмов, именно тонкие волнообразные колебания графика, который благодаря этому всегда четко отличается от однообразных кривых, описанных в предыдущей главе. Мы подчеркиваем также те специфические черты, которые свойственны наблюдаемому виду бактерий и которые находят выражение как в общем ходе кривой, так и в величинах максимумов и в их распределении во времени. Здесь, как и в предыдущей главе, мы рассматриваем изменения термограмм в связи с окружающими условиями: температурой, составом питательной среды, перемешиванием, а также выявляем изменения, происходящие под воздействием антибиотиков.

Для культур грибов (для дрожжей) нами получены подобные же данные, ведущие к разработке новых методов изучения процессов брожения. В настоящее время мы распространяем это исследование на культуры растительных и животных тканей, помещая клетки растений и животных в условия, близкие к тем, в которых мы изучали колонии микроорганизмов.

I. ТЕРМОГРАММЫ КУЛЬТУРЫ КИШЕЧНОЙ ПАЛОЧКИ

На рис. 127 представлена фототермограмма, полученная за 48 *час* при 24,4° для 4 *мл* культуры *Escherichia coli* (кишечной палочки). Препарат был приготовлен путем добавления к 2 *мл* стерильного пептонового бульона* 2 *мл* чистой культуры штамма *E. coli*, приготовленной на том же бульоне (все это при pH 7,4). В течение первых 6 часов термогенез остается низким — порядка 0,01 *кал/час*. Начиная с 7-го часа, он возрастает все быстрее и быстрее. Между 10-м и 15-м часами рост тепловыделения

* Этот бульон имеет следующий состав: 4 *г* мясного экстракта, 10 *г* бактериального пептона и 5 *г* NaCl на 1 *л* дистиллированной воды.

идет прямолинейно; после 15 *час* подъем термогенеза замедляется. Максимум тепловыделения достигается к концу 17-го часа; в этот момент культура в целом выделяет 0,34 *кал/час* тепла, т. е. 0,08 *кал/час/мл*. Затем тепловой поток медленно ослабевает (*C* на рис. 127). По истечении 47 *час* для всей культуры в целом он равен 0,14 *кал/час*, т. е. 0,035 *кал/час/мл* (Прат, 1953).

При детальном исследовании кривой замечаем, что в противоположность графикам, полученным для растений (см. гл. I), ход этой кривой характеризуется наличием мельчайших извилин. Они различимы на всех

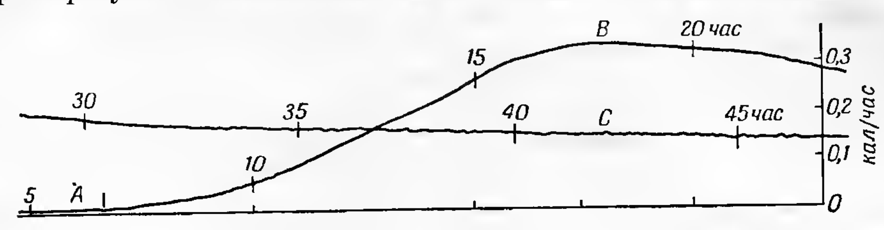


Рис. 127. Фототермограмма культуры кишечной палочки на 4 *мл* пептонового бульона при 24,4°. Продолжительность опыта 48 *час.*

участках графика, причем мало заметные в начале опыта они становятся все более и более резко выраженными по мере старения культуры, в особенности начиная с 40-го часа (*C* на рис. 127).

Такая извилистость является характерной чертой термограмм бактерий. В этом нет ничего удивительного, так как кривая отражает здесь суммарное тепловыделение большого количества отдельных одноклеточных организмов, то изолированных, то собранных группами. Каждый

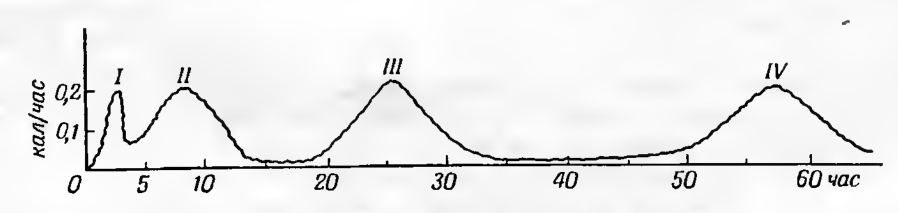


Рис. 128. Термограмма культуры кишечной палочки при 26°, на среде ВН. Продолжительность опыта 67 часов. I, II, III, IV — последовательные максимумы.

из них обладает самостоятельным обменом веществ, и график выделения тепла является, таким образом, лишь статистическим выражением суммы миллионов крошечных индивидуальных кривых термогенеза, характеризующихся каждая собственными, независимыми от других неправильностями. Напротив, в случае растений или даже фрагментов растительной ткани мы имеем дело с многоклеточным организмом, где координация между клетками является гораздо более строгой, а отсюда — полная правильность всей кривой тепловыделения. Итак, противопоставление простейших многоклеточным растениям, принятое априори на основании морфологических соображений, находит себе здесь неожиданное подтверждение в физиологическом плане — на базе теплообмена.

Если на питательную среду одного и того же состава производить посев различным количеством бактерий, то можно констатировать, что

кривая термогенеза будет сохранять ту же форму. Она просто смещается в этом случае по шкале времени: направо (с увеличением времени опыта), если исходный штамм более разведен, налево — в противоположном случае. Напротив, всякое изменение в составе питательной среды изменяет и самую форму термограммы — положение кривой, а также значения максимумов и их количество.

На питательной среде, отличной от предыдущей * (опыт проводился при 26° и на этот раз он продолжался 67 *час*), тот же штамм *E. coli* дал целую серию максимумов, которые все были равны 0,2 *кал/час* на 4 *мл* культуры, т. е. 0,05 *кал/час* на 1 *мл*; при этом они были разделены периодами покоя, когда выделение тепла было очень слабым (рис. 128). Эти максимумы возникли соответственно через 3, 8, 25 и 57 *час* после посева. Следует отметить, что эти цифры удовлетворяют формуле типа $t = A^n$. Действительно, они расположены на логарифмическом графике по прямой, согласно формуле $\lg t = n \lg A$, где n — фактор, который может принимать только целочисленные значения (рис. 129).

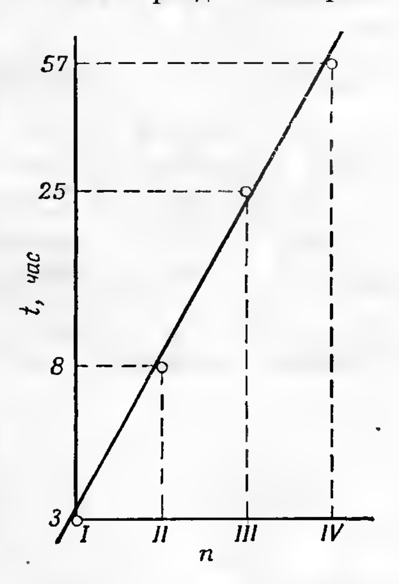


Рис. 129. График распределения во времени максимумов, показанных на рис. 128.

t — логарифмическая шкала времени; *n* — порядковые номера максимумов.

II. РАСЧЕТ ТЕРМОГЕНЕЗА БАКТЕРИЙ

Может представить интерес расчет среднего количества тепла, выделяемого одной бактерией. Нами установлено, что в культуре кишечной палочки, дающей при 26° 0,15 *кал/час/мл*, содержится на 1 *мл* 300 000 000 бактерий. На одну бациллу это составляет в среднем $5 \cdot 10^{-10}$ *кал/час*. Впрочем, цифры значительно варьируют от опыта к опыту: в разных случаях мы получали величины от $2 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ *кал/час* на одну бактерию. Это величины того же порядка, что и полученные некоторыми авторами при помощи других приемов. Так, Бейнс-Джонс и Рис (1929) (цитируется по Уинслоу и Уокеру, 1939) в начале одного из опытов получили для *E. coli* $60 \cdot 10^{-11}$ *кал/час* на одну бактерию, затем, через 2 *час*,— $198 \cdot 10^{-11}$, через 3 *час* — $130 \cdot 10^{-11}$ и в конце опыта, через 7 *час*, — $75 \cdot 10^{-11}$ *кал/час*.

Все эти цифры могут показаться на первый взгляд ничтожно малыми. В действительности же они весьма значительны. В самом деле, если мы оценим массу одной бактерии в $5 \cdot 10^{-12}$ *г*, то на 1 *г* живой материи эти цифры будут соответствовать выделению тепла порядка 100—400 *кал/час*, что в 25—100 раз превышает выделение тепла тканями человека. Это не должно нас удивлять, так как мы уже видели, что термогенез живых существ тем выше, чем меньше их размеры, поскольку интенсивность выделения тепла находится в зависимости от отношения поверхности к массе.

Отметим далее, что термогенез одной бактерии отличается крайней нерегулярностью: он может варьировать, по-видимому, в пределах от 1

* Эта среда, которую мы обозначим ВН, содержит на 1 *л* дистиллированной воды 200 *г* бульона из телячьего мозга, 250 *г* бульона из бычьего сердца, 10 *г* пептона, 2 *г* декстрозы, 5 *г* NaCl и 2,5 *г* Na_2HPO_4.

до 100 в зависимости от того, находится ли бактерия в состоянии покоя или деления. В самом деле, если бактерии не размножаются, бактериальные культуры выделяют очень мало тепла, хотя сами бактерии остаются при этом живыми. Этим, с одной стороны, объясняются те количественные различия в выделении тепла, которые обнаруживаются в ходе одного и того же опыта, а с другой стороны, этим же объясняется и волнообразный характер термограмм, о чем говорилось в предыдущем разделе. На термогенез оказывает влияние не столько абсолютное количество бактерий, сколько производная этой величины по времени, т. е. активность размножения бактериальных клеток.

III. ВИДОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОГРАММ БАКТЕРИЙ

В одинаковых условиях температуры и среды различные виды бактерий дают разные термограммы. Таким образом, мы можем сказать по этому поводу то же самое, что было уже сказано в предыдущей главе относительно высших растений: термограммы наряду с видовыми признаками могут быть использованы для идентификации живых существ, будь то простейшие или многоклеточные организмы.

На рис. 130 изображены термограммы, полученные при 37° для бациллы Эберта (*Salmonella* (*Eberthella*) *typhi* — кривая *I*), для возбудителей паратифа А (*Salmonella paratyphi* — кривая *II*) и паратифа В

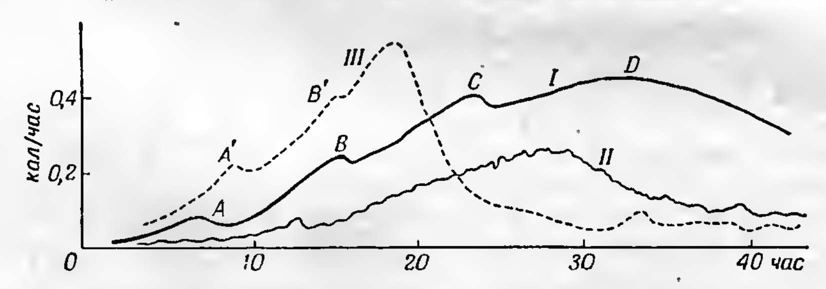


Рис. 130. Термограммы, полученные при 37° для бактериальных культур, взятых в количестве 10 *мл* каждая.

I — *Salmonella* (*Eberthella*) *typhi*; *II* — *S. paratyphi* (возбудитель паратифа А); *III* — *S. schottmulleri* (возбудитель паратифа В) (Прат, 1953).

(*S. schottmulleri* — кривая *III*). Как видно из графика, эти три кривые, полученные на одной и той же питательной среде, в значительной степени отличаются друг от друга. Кривые, относящиеся к *S. typhi* и *s. schottmulleri* (кривые *I* и *II*), имеют вторичные максимумы, своего рода «приступы лихорадки» (*A*, *B*, *C*, кривая *I*), возникающие через довольно правильные промежутки времени, тогда как *S. paratyphi* (кривая *II*) дает только равномерно распределенную волнообразность. С другой стороны, не мешает отметить, что *S. schottmulleri* на 20-й час опыта образует крутой максимум термогенеза, за которым следует быстрое его падение, в то время как выделение тепла *S. typhi* продолжает неуклонно расти до 35-го часа. Термогенез *S. paratyphi* определенно отличается от термогенеза двух других бактерий своей меньшей интенсивностью (Кальве, Фрикер, Прат).

Температура вносит в эти кривые глубокие изменения как с точки зрения формы кривых и значений максимумов, так и в смысле общего

количества выделившегося тепла. Например, при 37° 1 *мл* культуры *S. schottmulleri* выделяет за 150 *час* общее количество тепла от 40 до 50 *кал*, а при 17° — всего 2 *кал*.

Следует обратить внимание на то, что все три кривые, представленные на рис. 130, очень сильно отличаются от кривой тепловыделения *E. coli*, изображенной на рис. 128. На этой кривой последовательные максимумы отдалены друг от друга фазами покоя, в течение которых культура дает лишь слабый термогенез. Такие фазы отсутствуют на рис. 130, где термогенез все время волнообразно растет. Различия этого рода дают возможность отличать одни виды от других путем изучения их термограмм. Термограммы *Clostridium perfringens* отличаются некоторыми характерными неправильностями. Напротив, термограммы *Proteus vulgaris* носят очень правильный характер, что делает такие культуры удобным материалом для исследования влияния, оказываемого на термогенез концентрацией питательной среды,— вопрос, к которому мы сейчас и перейдем.

IV. ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОГЕНЕЗ БАКТЕРИЙ ПОВЫШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЛИ РАЗВЕДЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ

На рис. 131 представлены термограммы, полученные при 17° для одного и того же штамма *Proteus vulgaris* на трех средах одинакового в основном состава, но разных концентраций. Кривая *I* была получена

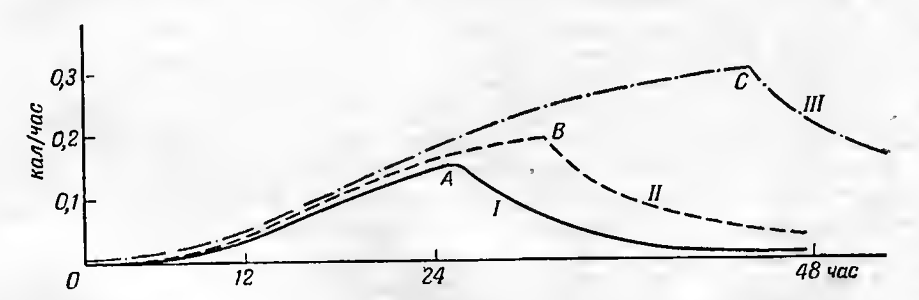


Рис. 131. Термограммы *Proteus vulgaris*, полученные при 17° на средах разных концентраций.

I — нормальный пептоновый бульон; *II* — та же среда, сконцентрированная в вакууме до потери 30% воды; *III* — то же до потери 50% воды. Во всех трех случаях на 8 *мл* бульона было посеяно по 0,1 *мл* культуры, содержащей в 1 *мл* 6 миллиардов микробов (Кальве, Фрикер, Прат, 1945; Прат, 1953).

для культуры, посеянной в количестве 0,1 *мл* на 8 *мл* пептонового бульона и содержащей в 1 *мл* 6 миллиардов микробов. В этом случае максимум термогенеза был достигнут через 24 *час* (точка *A*) и соответствовал выделению 0,16 *кал/час*.

Для кривой *II* был использован тот же бульон, но более концентрированный — объем его был уменьшен на 30% путем выдерживания в вакууме (во избежание вредного действия нагревания). В этом случае максимум был достигнут только через 30 *час* после посева (точка *B*), причем тепловыделение составляло 0,2 *кал/час* на 8 *мл* культуры.

Для получения кривой *III* концентрация бульона была повышена тем же способом, причем его объем был доведен до 50% от исходного. В этом случае нарастание термогенеза продолжалось 42 *час*, и выделение тепла достигло максимума, равного 0,3 *кал/час* (точка *C* на рис. 131).

Из сравнения кривых *I*, *II* и *III* можно вывести следующее заключение: чем концентрированнее среда, тем продолжительнее фаза возрастания термогенеза и тем выше максимум тепловыделения. Этот вывод, само собой разумеется, относится к рассматриваемому опыту. Законно предположить, что причина снижения термогенеза после максимумов *A*, *B* и *C* заключается в истощении какого-либо необходимого для развития бактерий питательного вещества, содержавшегося в среде, но израсходованного бактериями. В этом случае их размножение прекращается, а так как термогенез бактерий связан главным образом с активностью деления, то выделение тепла быстро падает. Если поместить эти же бактерии в среду,

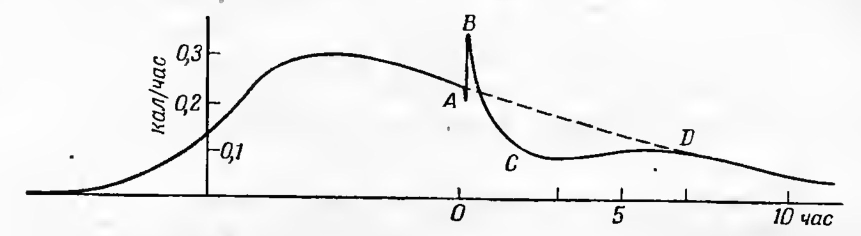


Рис. 132. Влияние на термогенез 4 *мл* культуры кишечной палочки добавления 1 *мл* воды без перемешивания. Температура опыта 24,4°.
AB — термогенез смешения; *BC* — временное снижение термогенеза; *CD* — возвращение к норме (Прат, 1953).

более богатую питательными веществами, например в среду, соответствующую кривой *II*, т. е. в бульон, содержащий в 1,4 раза больше питательных веществ, или в среду, где питательных веществ вдвое больше, тогда клеточные деления смогут осуществляться в течение более длительного срока, а следовательно, будет продолжаться и термогенез, который достигнет при этом более высоких значений (Кальве, Фрикер, Прат, 1945, 1946, 1948).

Если представляет интерес вопрос о том, каково суммарное влияние концентрации питательной среды на термогенез бактерий, то не менее интересно знать, каков будет эффект очень быстрого разведения среды, поскольку такое разведение в качестве дополнительного фактора оказывает влияние на ход опыта каждый раз, когда в конце экспериментирования в калориметрическую камеру вводят то или иное вещество.

На рис. 132 показано, как изменяется термограмма культуры кишечной палочки на 4 *мл* пептонового бульона при 24,4°, если ввести в среду 1 *мл* дистиллированной воды. В этом случае наступает быстрый и кратковременный подъем тепловыделения на участке кривой *AB*; это результат выделения тепла, возникающего при смешении, как следствие приведения в соприкосновение воды и питательной среды (бульона.) Далее, на участке *BC*, тепловыделение падает, опускаясь ниже нормы, в результате снижения концентрации питательных веществ. Такое снижение концентрации осуществляется неравномерно и медленно распространяется по всему объему жидкости в процессе диффузии, поскольку не предусмотрено никакого прибора для перемешивания. В тех зонах жидкости, где начался процесс разведения, бактерии размножаются более медленно, тогда как в остальной питательной среде их размножение продолжает идти нормально. По истечении 3 *час* концентрация питательных веществ в смеси становится уже почти равномерной, и термогенез медленно возрастает, причем кривая приближается к точке *D*, т. е. к тому положению, которое она занимала бы без добавления воды к питательной среде. Действительно, хотя осуществленное в данном случае разведение (25 : 100),

значительно снижает относительный термогенез (в расчете на 1 *мл*), однако поскольку общий объем жидкости при этом увеличивается с 4 до 5 *мл*, постольку снижение концентрации компенсируется этим увеличением объема, и в результате суммарное количество тепла, выделяемое 5 *мл* культуры после разведения, остается тем же, что и для исходных 4 *мл*, как если бы разведения вообще не было. Но все это при условии, если смесь гомогенна (Прат, 1953).

V. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ

Для того чтобы в ходе эксперимента обеспечить быстрое выполнение этого последнего условия, мы применяли прибор, дающий возможность в процессе записи тепловыделения перемешивать питательную среду (рис. 133). Металлическая проволока *M*, спирально свернутая в нижней части *S*, пропускается сквозь короткую пластмассовую трубку, которая проходит через пробку, закрывающую калориметрическую камеру. Рядом с этой трубкой сквозь пробку пропущена другая трубка — *T*, через которую в камеру вводится жидкость. После введения жидкости можно, пользуясь проволокой *M*, перемешать среду и быстро вызвать во всех ее точках взаимодействие между культурой бактерий и исследуемым веществом. Само собой разумеется, энергия, затрачиваемая на трение, вызывает при этом сильное тепловое возмущение, но оно непродолжительно. На рис. 134 показано влияние этого возмущения на ход кривой тепловыделения. Контрольный опыт *I*, при котором в калориметрической камере содержится только вода, показывает, к каким результатам приводят четыре удара мешалки *M*. После пика в точке *C*, соответствующего 0,15 *кал/час* и появляющегося через 3 *мин*, возврат к экспериментальному нулю происходит через час (*CD*). В зависимости от быстроты движения мешалки и природы жидкости один удар мешалки в приборе этого типа дает в среднем максимум тепловыделения в пределах от 0,02 до 0,06 *кал/час* и суммарное тепловыделение в пределах от 0,005 до 0,015 *кал*.

График *II* получен при 32° для культуры кишечной палочки в фазе снижения ее термогенеза без добавления жидкости. График показывает, что возмущение, как и в предыдущем случае, начинается на участке

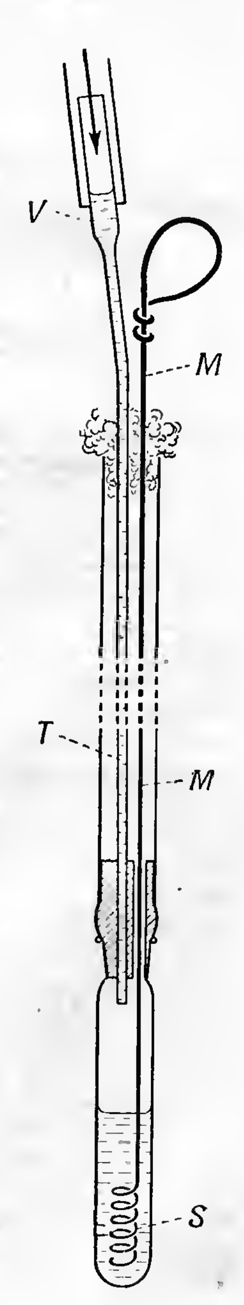


Рис. 133. Прибор, дающий возможность перемешивать питательную среду и добавлять к ней в ходе опыта ту или иную жидкость.

M — твердая металлическая проволока со спирально свернутым концом *S*; *T* — трубка из пластмассы; *V* — соединение трубки *T* с инжектором жидкости.

кривой BC. Однако в дальнейшем при снижении тепловыделения на участке CD последнее не достигает исходного уровня ABA': перемешивание жидкости влечет за собой возрастание термогенеза бактерий, которые, по всей вероятности, начинают размножаться более активно благодаря введению в культуру новых порций кислорода и обновлению среды, соприкасающейся с колониями, а может быть, и в результате механического раздражения, вызванного движением жидкости. Затем термогенез культуры снижается параллельно линии ABA', являющейся продолжением участка кривой AB, но на более высоком уровне.

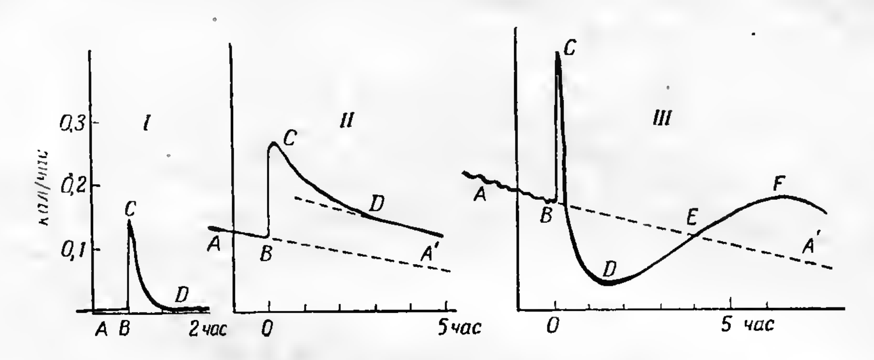


Рис. 134. Влияние перемешивания на термограмму бактериальной культуры в жидкой питательной среде; перемешивание производилось при помощи прибора, изображенного на рис. 133.

I — контрольный опыт: влияние, оказываемое четырьмя ударами мешалки на тепловыделение стерильной воды; AB — исходный уровень тепловыделения; BC — положительный эффект возмущения; CD — амортизация. II — опыт по перемешиванию 4 *мл* культуры кишечной палочки, произведенному в фазе снижения термогенеза без добавления жидкостей, при 32°; конечный уровень тепловыделения D, достигнутый через 2 *час*, остается определенно более высоким, чем начальный режим ABA'. *III* — опыт по добавлению 2 *мл* дистиллированной воды к 4 *мл* культуры кишечной палочки (при 32°) с немедленным последующим перемешиванием; после депрессии CD, являющейся следствием разведения культуры, конечный уровень термогенеза F, достигнутый по истечении 6 *час*, оказался, как и в опыте *II*, более высоким, чем начальный режим ABA'.

В опыте *III* добавление жидкости сочетается с перемешиванием: в 4 *мл* культуры было влито 2 *мл* дистиллированной воды, и сразу же после этого мешалка была четыре раза подряд опущена вниз. После обычного положительного выделения тепла (участок кривой BC), наступающего в результате возмущения, наблюдается очень резко выраженное снижение тепловыделения (участок CD), являющееся следствием быстрого разведения среды. Однако в дальнейшем, на участке кривой DEF, термогенез возрастает, достигая, как и в предыдущем случае, уровня F, явно превышающего начальный уровень ABA'. Здесь возобновление активности культуры может быть объяснено привнесением в среду кислорода, а возможно, и снижением концентрации токсических веществ, вырабатываемых бактериями.

На практике в тех случаях, когда начальное возмущение BC оказывается слишком сильным, его можно устранить, прекращая запись тепловыделения на 0,5—1 *час*, но не прерывая движения регистрирующего прибора. При этом прямые тепловые последствия перемешивания записаны не будут, длительные же результаты его влияния на живой материал будут зарегистрированы.

VI. ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Освоив применение вышеописанных приборов для изучения влияния на культуры бактерий простого добавления воды, мы использовали их и для выяснения характера воздействия на эти культуры различных бактериостатических и бактериолитических веществ.

На рис. 135 показаны изменения, которым подвергается при 24, 4° термограмма культуры *E. coli*, выращенной на 4 *мл* пептонового бульона, в результате добавления 1 *мл* раствора, содержащего 30 γ стрептомицина: опыт проводился без перемешивания (Прат, 1953).

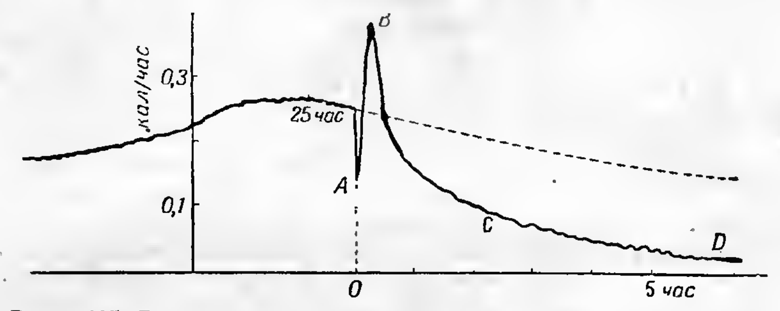


Рис. 135. Влияние стрептомицина на термогенез культуры кишечной палочки при 24,4°.

В момент, соответствующий точке *A*, к 4 *мл* культуры добавляют без перемешивания 1 *мл* раствора, содержащего 30 γ стрептомицина. *AB* — термогенез смешения; *C* — депрессия термогенеза, снижающегося в точке *D* по истечении 9 *час* почти до нуля (Прат, 1953).

Вначале наблюдается термогенез смешения *AB*, подобный термогенезу, вызываемому добавлением одной только воды. После этого, так же как и в случае добавления одной воды, тепловыделение снова снижается. Однако вскоре выявляется существенная разница по сравнению с предыдущим случаем: вместо того чтобы повыситься до совпадения с продолжением нормального графика, кривая термогенеза надолго остается сниженной (*CD*, рис. 135). К концу второго часа она опускается до половины своего нормального значения, к концу пятого часа — до одной четверти. Наконец, через 9 *час* после добавления стрептомицина тепловыделение почти совсем прекращается. Это указывает на то, что на данной стадии процесса антибиотик уже успел распространиться по всей массе культуры и совершенно остановить размножение бактерий.

Если сразу же вслед за добавлением стрептомицина перемешать питательную среду, то снижение тепловыделения произойдет гораздо быстрее. Ниспадающий участок кривой становится при этом настолько коротким, что сливается с периодом теплового возмущения, вызванного перемешиванием. Данные записи в этом случае получаются менее интересными, чем тогда, когда антибиотику дается возможность медленно диффундировать в среду, как это было в предыдущем опыте (без перемешивания).

При добавлении к культуре растворов Римифона в концентрациях от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ результаты оказались резко отличными от тех, которые дал стрептомицин. Вместо подавления термогенеза эти растворы вызывают в термограммах появление ряда отклонений. Это находится в полном соответствии с тем, что известно относительно механизма действия веществ этих двух типов. В то время как антибиотики в собственном смысле слова играют роль антиметаболитов, прекращая размножение

бактерий и таким образом ликвидируя основной источник осуществляемого ими термогенеза, производные изоникотиновой кислоты могут при некоторых условиях играть стимулирующую роль. Таким образом, антибактериальное действие первых должно быть устойчивым и эффективным как in vitro, так и in vivo, тогда как действие вторых может быть разнохарактерным и проявляться in vivo как антибактериальное только в тех случаях, когда ткани хозяина испытывают более сильную стимуляцию, чем бактериальные клетки. Это указывает на то, какая осторожность необходима при пользовании веществами второй категории: под влиянием незначительного изменения условий окружающей среды действие их может получить обратное направление.

VII. КУЛЬТУРЫ ГРИБОВ, КУЛЬТУРЫ ВОЗБУДИТЕЛЕЙ БРОЖЕНИЯ, КУЛЬТУРЫ ВОДОРОСЛЕЙ

Так же как термогенез бактерий, может быть изучен и термогенез грибов. Следует отметить, однако, что до сих пор нам не удалось получить хороших результатов для культур на твердой питательной среде. Поскольку желатиновый гель — худший проводник тепла, чем жидкости, постольку передача через него тепла, выделяемого мицелием грибов, происходит слишком медленно и не может обеспечить хорошую запись.

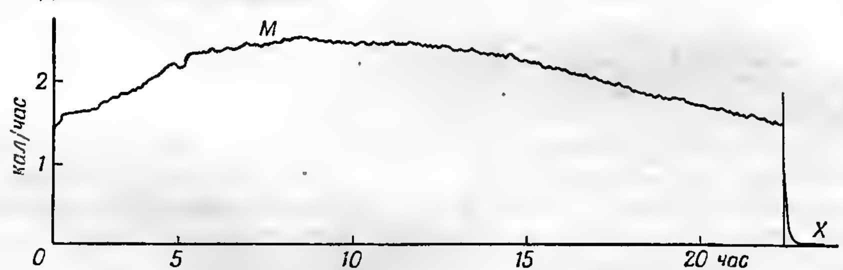


Рис. 136. Термограмма пивных дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*).

5 *мл* пивного сусла Молсона засевались 0,1 *г* пивных дрожжей. Опыт проводился в открытой калориметрической камере при 31,4°. *M* — максимум тепловыделения, равный 2,4 *кал/час*, т. е. 0,6 *кал/час* на 1 *мл*. *X* — проверка экспериментального нуля.

Напротив, удовлетворительные термограммы мы получили для культур грибов на жидких средах, именно для дрожжей, а также для грибов с крупными плодовыми телами, которые изучались или в сухом виде, или погруженными в жидкости, обеспечивающие проведение тепла. Как на особенно интересный материал следует указать на грибы, вызывающие гниение лесных деревьев. Некоторые из них, особенно многие Polyporaceae, характеризуются весьма сильным термогенезом.

Два последних из упомянутых выше направлений исследования термогенеза относятся к областям, имеющим большое практическое значение: с одной стороны, к бродильной промышленности, с другой — к защите лесов от грибов-древоразрушителей. С этих двух точек зрения микрокалориметрические исследования могут приобрести большое значение и получить широкое применение, на возможность которого мы могли бы дать пока лишь предварительные указания.

На рис. 136 изображена термограмма, полученная при 31,4° для 0,1 *г* свежих пивных дрожжей, посеянных на 5 *мл* пивного сусла Молсона.

По общему характеру она напоминает термограммы бактериальных культур. Однако мелкие извилины кривой здесь отчетливее и острее, чем в последнем случае. Примерно через 8 *час* после посева выделение тепла достигает максимума *M*, соответствующего 2,4 *кал/час*, т. е. 0,6 *кал/час* на 1 *мл*. Оно поддерживается на этом уровне в течение 4—5 *час*, а затем, начиная с 12-го часа, медленно снижается. На 22-м часу тепловыделение равно 1,5 *кал/час*, т. е. 0,3 *кал/час/мл*.

Термогенез культур водорослей может изучаться так же, как и термогенез культур грибов и бактерий. Однако в этом случае, чтобы получать продолжительные записи, нужно пользоваться осветительными приборами, описанными в предыдущей главе (разд. VIII). При таких исследованиях интересно также варьировать исходное содержание углекислого газа и измерять газообмен водорослей при освещении и без него, используя для этого приборы с подведением газа, описанные в разд. IX гл. I.

Мы начали серию опытов с водорослью *Scenedesmus acutus*, но лишь после получения достаточного количества данных сможем сделать из них обобщающие выводы.

VIII. КУЛЬТУРЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ТКАНЕЙ

Культуры растительных и животных тканей открывают интересные возможности использования микрокалориметрической методики. В самом деле, измерение термогенеза таких тканей может служить способом численного выражения активности входящих в их состав клеток и дает возможность делать весьма чувствительные оценки результатов физических, химических или биотических воздействий, оказываемых на эти клетки.

Вот, например, результаты, полученные для культуры тканей *Sequoia sempervirens*, которая была предоставлена нам доктором Эрнстом Боллом из Государственного университета в Северной Каролине. Эта культура выдерживалась в течение 60 дней на растворе Кнопа, к которому было добавлено 3% глюкозы. Фрагмент ткани весом 2,37 *г* дал в начале опыта при 25° выделение тепла, равное 1,8 *кал/час*; через 22 часа тепловыделение снизилось до 0,5 *кал/час*. Эти цифры соответствуют относительному термогенезу, равному в начале опыта 0,75 *кал/час/г*, а в конце—0,2 *кал/час/г*. Мы рассчитываем развернуть эти наблюдения, помещая культуру тканей на различные среды, в частности на среды, содержащие разнообразные сахара, а также в атмосферу разного состава.

Что касается животных тканей, то мы проводили пробные опыты с культурами эмбриональных тканей обезьяны, полученными от Института микробиологии Монреальского университета, помещая эти ткани в раствор Ханкса и молочной альбумин. Наблюдавшиеся до сих пор величины термогенеза получались слишком низкими, чтобы можно было сделать из них какие-либо выводы, так как количество материала, который нам удавалось сохранять в микрокалориметрических камерах в живом состоянии, было слишком ничтожным. Мы рассчитываем развернуть эти опыты, используя для этой цели более значительные количества материала и суспендируя ткани в питательных жидкостях при регулярном их перемешивании с тем, чтобы обеспечить переживание тканей в течение нескольких часов.

Основной интерес этих опытов будет заключаться в возможности количественной оценки изменений в обмене веществ клеток при введении в культуру вирусов, бактерий или ядовитых веществ.

ГЛАВА III

БЕСПОЗВОНОЧНЫЕ

Эта глава посвящена сравнению термогенеза различных насекомых: прямокрылых, сетчатокрылых (Dictyoptera), *чешуекрылых и жесткокрылых, а также многоножек, ракообразных, моллюсков и червей. Их термограммы тоже отличаются ярко выраженными видовыми особенностями. На многих таких термограммах налицо два различных уровня термогенеза. Один из них, характеризующийся слабым и однообразным тепловыделением (мы будем называть его режимом экономии), наблюдается тогда, когда животное находится в состоянии полного покоя. Другой, который мы будем называть режимом максимальной активности, обнаруживается в периоды пароксизмов тепловыделения, обычно непродолжительных. Интенсивность этих пароксизмов и их распределение во времени являются функцией окружающих условий: температуры, содержания в атмосфере углекислого газа, кислорода, паров воды, паров ядовитых веществ. Режим термогенеза широко варьирует также в зависимости от процесса старения, в частности в ходе метаморфоза насекомых.*

I. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОГРАММ ЖИВОТНЫХ

Между термограммами высших растений, рассмотренными в гл. I, и термограммами микроорганизмов, о которых шла речь в гл. II, нами были обнаружены значительные различия. Еще более существенные контрасты выявляются при анализе термограмм животных. Действительно, в этом случае выступает на сцену новый фактор термогенеза: мышечные сокращения, вся энергия которых в конечном счете деградирует, превращаясь в тепло, и может быть точно записана на термограмме. Поскольку животным свойственны периоды более или менее сильного и длительного двигательного возбуждения, которые отделены друг от друга фазами покоя, постольку уже по одной этой причине кривая тепловыделения животного должна отражать колебания, контуры которых могут быть то крутыми, то более плавными, причем их амплитуда и форма позволяют вскрыть очень много интересных особенностей в поведении объекта.

Впрочем, причины таких колебаний сводятся не к одной только мышечной работе. К причинам колебаний следует отнести и изменения общего обмена, и вегетативные функции, и явления циркуляции, и дыхание, пищеварение, секрецию, процессы воспроизведения, метаморфоза и т. д. Итак, наблюдения над термогенезом животных могут быть предприняты по трем основным направлениям.

1. Можно проследить за изменениями термограммы животного в течение всей его жизни, от рождения до смерти, начиная от личиночной стадии развития, через стадию взрослого организма, и выяснить, каким превращениям в процессе жизнедеятельности животного соответствуют колебания термогенеза.

2. Можно также на каждом возрастном этапе изучать изменения кривой тепловыделения животного, происходящие под влиянием внешних условий — физических, химических или биотических (сюда относятся колебания температуры окружающей среды и состава атмосферы, реакции на освещение и различные питательные вещества, а также вещества токсические и анестезирующие, влияние заболеваний и т. д.). Вызванные этими факторами изменения кривой термогенеза дадут нам ценные сведения как о нормальной физиологии организма, так и о тех отклонениях, которым она может подвергаться.

3. Можно, наконец, помещая животных разных видов в идентичные условия, сравнивать между собой их термограммы и выявлять видовые различия между ними, как мы это делали при сравнении термограмм растений и бактерий. Таким образом, форма кривой термогенеза может быть важным показателем среди других показателей сравнительной физиологии и содействовать успеху таксономических и генетических исследований.

Исследование физиологии старения, анализ реакций животного на внешние факторы и сравнительная физиология разных видов животных — именно по этим трем направлениям и призвана микрокалориметрия с непрерывной записью оказать исследователям большие услуги и открыть перед ними совершенно новые перспективы. Необходимо отметить, однако, что в области изучения термогенеза животных нам придется столкнуться с новыми трудностями, которые не возникали раньше и не рассматривались в предыдущих главах. Действительно, индивидуальный характер отдельных частей растительного организма выражен настолько слабо, что можно было делить растение на части, не изменяя заметным образом их термогенеза, по крайней мере в течение тех нескольких часов, на протяжении которых длится опыт. При работе с культурами бактерий и грибов было еще легче дозировать исследуемый материал так, чтобы получать наилучшие записи, точно отбирая его в желаемом количестве, например от 4 до 5 *мл*. Как в одном, так и в другом случае можно было легко приспособить количество исследуемого материала к емкости микрокалориметрической камеры.

У животных, наоборот, особь есть та основная величина, с которой необходимо считаться как с таковой. Если животное слишком крупно и не может уместиться в камере, мы должны отказаться от изучения его с помощью наших микрокалориметров, по крайней мере до тех пор, пока не построим микрокалориметр большей емкости. Все, что мы можем сделать в данный момент,— это изучать термогенез тканей такого животного и его органов по отдельности, обеспечивая их переживание на приспособленной для этого среде. Если же особь слишком мала и ее термогенез нельзя зарегистрировать на тех из наших приборов, которые обладают

наивысшей чувствительностью, то затруднение не так уж велико. В этом случае можно найти выход, экспериментируя с популяциями из 10, 20, 100 особей. Однако получающиеся при этом термограммы будут тем более неопределенными, чем больше особей в группе. Налицо будет тенденция к возникновению статистической волнообразной кривой типа тех, которые мы получали, изучая бактериальные культуры. Такая кривая может представлять интерес с точки зрения изучения физиологии популяции, но она почти бесполезна в качестве метода изучения поведения особи.

Препятствия, связанные с размерами животных, не единственные: надо считаться также с самой возможностью переживания объекта в очень специальных и в целом весьма тяжелых условиях микрокалориметрической камеры. Некоторые животные переносят это строгое заточение превосходно. Заключенные в камеру, они не только остаются живыми в течение 2—3 и даже 10 дней, но и по окончании опыта они проявляют нормальную жизнедеятельность, а затем продолжают жить в условиях искусственного разведения совершенно здоровыми, по-видимому, не ощущая никаких последствий перенесенного испытания. Таковы, например, многоножки, на которых мы проводили опыты. И наоборот, другие животные в камере быстро погибают, несмотря на всевозможные предосторожности, принимаемые для обеспечения им возможности дыхания и даже питания. Так ведут себя рыбы, которые изучались нами до сих пор.

Отметим, что с этой точки зрения построенные и усовершенствованные нами новые приборы, обеспечивающие циркуляцию газа, а также подведение и перемешивание жидкостей внутри калориметрической камеры в самом процессе проведения опытов, позволили добиться заметного улучшения, и даже особенно чувствительные животные сохраняли жизнеспособность в течение сроков, достаточно продолжительных для того, чтобы можно было получать хорошие записи. Здесь все дело в терпении: понемногу можно будет приспосабливать аппаратуру ко все более широкому кругу животных.

На сегодняшний день список видов, которые оказалось возможным приспособить (с точки зрения их размеров и требований) к особенностям наших микрокалориметров, уже довольно внушителен и достаточно разнообразен, чтобы на долгие годы обеспечить возможность проведения такого рода исследований: сюда относятся большинство насекомых, ряд ногоножек, ракообразные, паукообразные, моллюски, черви. В том случае, если взрослые особи имеют слишком большие размеры для того, чтобы уместиться в микрокалориметрической камере, всегда возможно начать их изучение с личиночных стадий. Таким образом, беспозвоночные в целом могут служить превосходным объектом для микрокалориметрических исследований, и поэтому с них мы и начинаем изложение наших данных по термогенезу животных. Иначе обстоит дело с позвоночными — работа с ними часто представляла значительные трудности. Однако некоторые из этих опытов уже дали положительные результаты, с которыми мы познакомимся в гл. IV.

II. ТЕРМОГРАММЫ КОБЫЛКИ (*MELANOPLUS*); ПРЯМОКРЫЛЫЕ (ORTHOPTERA)

В качестве первого примера термограмм беспозвоночных мы возьмем термограммы, полученные нами для разных видов *Melanoplus* (Catantopinae). Эти прямокрылые хорошо поддаются разведению в лаборатории,

а размеры их вполне соответствуют возможностям наших приборов. На рис. 137 представлена серия термограмм, полученных при 24,9°

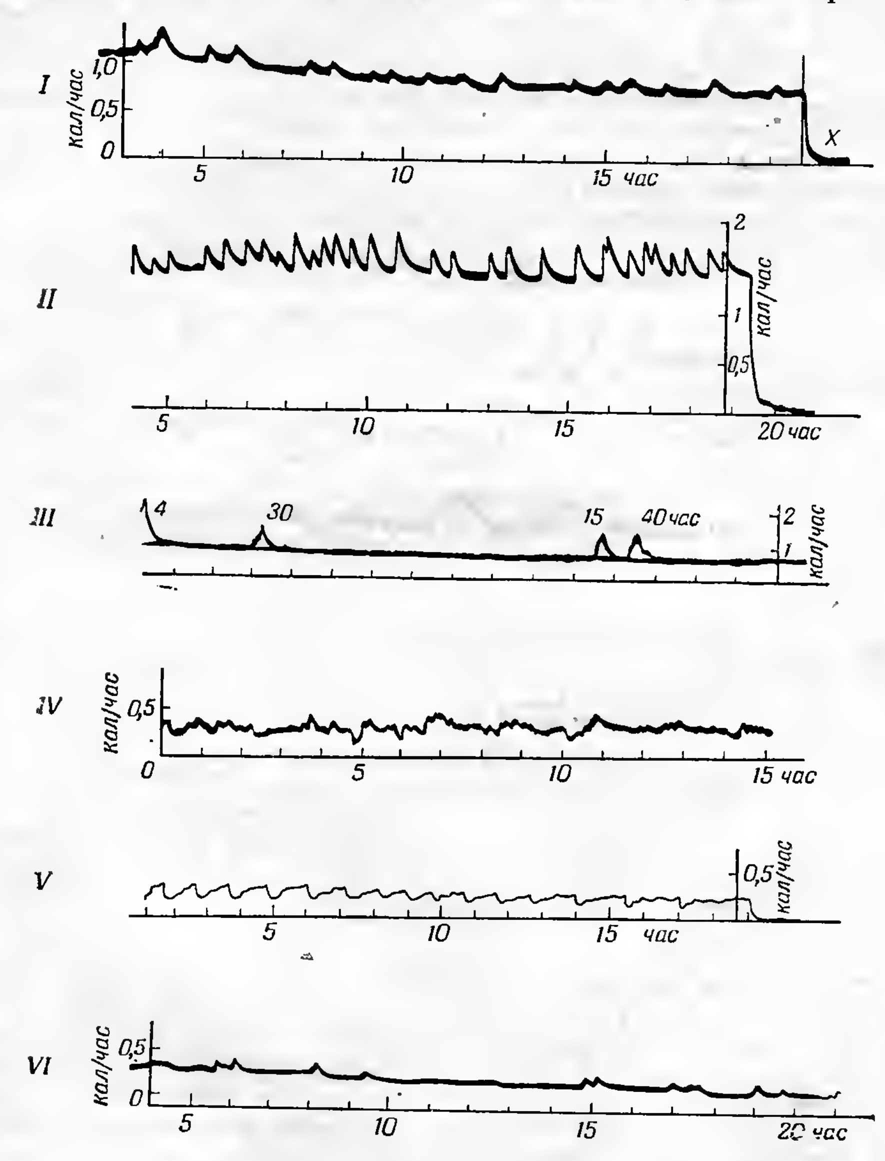


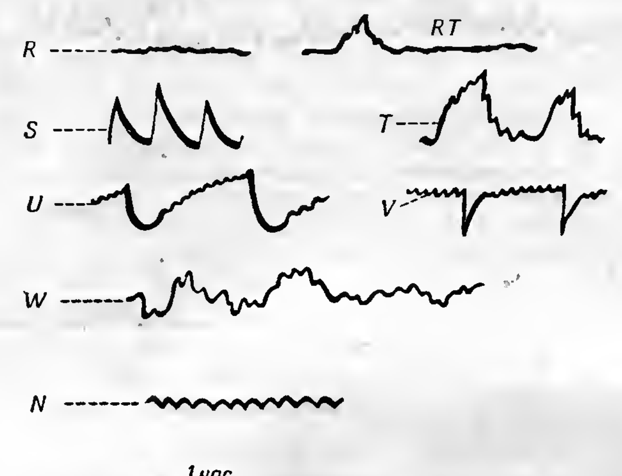
Рис. 137. Термограммы прямокрылых из рода *Melanoplus* (взрослые особи разных видов).

Температура 24,9°; камера, закрытая ватной пробкой. *I* — *M. differentialis*, самец весом 0,797 *г*; *II* — M. *bivittatus*, самка весом 1,312 *г*; *III* — *M. bivittatus*, самец весом 0,591 *г*; *IV* — *M. femur rubrum*, самец весом 0,207 *г*; *V* — *M. mexicanus mexicanus*, самец весом 0,202 *г*; *VI* — *M. mexicanus atlanis*, самец весом 0,185 *г* (Прат, 1954).

для взрослых особей, дыхание которых обеспечивалось диффузией воздуха сквозь ватную пробку (схема *б* на рис. 114). В этих условиях животное может оставаться в калориметре живым в течение многих дней, не подавая признаков асфиксии, а по окончании опыта продолжает прояв-

лять вполне нормальную жизнеспособность. График *I* получен для самца *M. differentialis*; *II* — для самки, а *III* — для самца *M. bivittatus*; кривые *IV*, *V* и *VI* — соответственно для самцов *M. femur rubrum*, *M. mexicanus mexicanus* и *M. mexicanus atlanis*. Различия между термограммами разительны. На основании этих графиков, а также других записей термогенеза беспозвоночных мы выделили несколько типов их теплового режима, представленных на рис. 138 (Прат, 1954).

1. В некоторых случаях график представляет собой горизонтальную почти совершенно прямую или слегка волнистую линию; такой тип термогенеза мы назвали спокойным (*R*, рис. 138).



Р и с. 138. Типы термограмм насекомых.

R — спокойный тип термогенеза; *S* — крутые, резко выраженные подъемы (зубцы пилы); *T* — прерывистые подъемы и снижения; *U* — прогрессирующие подъемы с волнообразными извилинами и закругленные минимумы; *V* — крутые снижения с последующими быстрыми подъемами и волнообразными горизонтальными участками; *W* — неправильный тип термогенеза; *N* — правильный тип — горизонтальная слегка волнистая линия; *RT* — комбинация типов *R* и *T* (Прат, 1954).

2. В других случаях мы наблюдаем крутые подъемы термогенеза, за которыми следует прогрессирующее понижение (*S*, рис. 138).

3. При термогенезе третьего типа, который мы будем называть термогенезом с прерывистыми подъемами, тепловыделение достигает максимума не в один прием: оно доходит до своего максимального значения только после образования на кривой некоторого количества неправильных зазубрин, которые повторяются и в процессе снижения кривой (*T*, рис. 138).

4. Тип, получивший название прогрессирующего, характеризуется медленным подъемом тепловыделения, которому сопутствует образование правильных мелких волнообразных извилин; затем следует резкое падение кривой (*U*, рис. 138). Этот тип термогенеза представлен, например, на термограмме *V* рис. 137.

5. Тип *V*, представленный на рис. 138, отличается от предыдущего тем, что здесь в минимумах термогенеза кривая образует острые углы, а не закругления; этот тип мы назвали термогенезом с крутыми подъемами и снижениями.

6. Тип, который часто встречается у мягких личинок насекомых, характеризуется неправильными колебаниями тепловыделения (*W*, рис. 138).

7. Наконец, следует выделить график, почти совершенно равномерный, но с легкой правильной волнистостью (*N*, рис. 138).

Типы *T*, *U*, *V* и *W* можно объединить под названием сложных пароксизмов, а тип *S* охарактеризовать как такой, которому свойственны простые пароксизмы.

Этот перечень отнюдь не является исчерпывающим, и мы будем вынуждены выделять на термограммах животных и другие типы кривых*. Однако для начала достаточно и этого; опираясь на эти данные, мы можем перейти к нашему сообщению о результатах изучения термогенеза насекомых.

Все то, о чем говорилось раньше, касалось только формы записей; эти данные сами по себе уже содержат весьма ценные указания. С другой стороны, необходимо учитывать также и те количественные выводы, которые могут быть извлечены из термограмм. В табл. 3 и 4 в обобщенном виде сведены такие данные для изученных видов (см. рис. 137).

В табл. 3 приведены пол и вес изучавшихся особей, максимальные и минимальные значения тепловыделения, отнесенные к 1 *г* веса животного, отношение максимума к минимуму *M*/*m* и, наконец, указан общий тип термограммы, обозначенный теми же буквами, что и на рис. 138.

Таблица 3

Термогенез кобылки (*Melanoplus*) при 24,9°

Вид	Пол	Вес, *г*	Относительный термогенез, *кал/час/г*		Отношение *M*/*m*	Тип термогенеза
			минимальный (*m*)	максимальный (*M*)		
Melanoplus differentialis (Thomas)	Самец	0,797	0,9	1,4	1,5	*RT*
	»	1,083	0,8	2	2,5	*R*
	Самка	1,524	0,9	1,3	1,4	*W*
Melanoplus bivittatus (Say)	»	1,312	1	1,4	1,4	*S*
	Самец	1,591	0,9	2,2	2,4	*R*
Melanoplus femur rubrum (De Geer)	»	0,207	1	2	2	*W*
	Самка	0,211	1	2,4	2,4	*W*
Melanoplus mexicanus mexicanus (Saussure)	Самец	0,202	0,5	1,2	2,4	*U*
	»	0,252	1,2	2,5	2	*R*
Melanoplus mexicanus atlanis (Riley)	»	0,185	1,6	2,7	1,7	*RT*

Все объекты исследовались при 24,9°. Таблица показывает, что различия между особями по весу, часто значительные, не стоят в строгой зависимости от различий в интенсивности относительного тепловыделения. У самца *M. mexicanus mexicanus*, весящего 0,202 *г*, минимум тепловыделения оказывается равным 0,5 *кал/час/г* — 1,2 *кал/час/г*, тогда как самец

* Некоторые термограммы представляют собой комбинацию различных типов. Например, на рис. 137 в графике I совмещаются типы *RTS*, в графике III — *RT* и в графике VI — типы *RS*.

M. differentialis весом 1,083 *г* дает соответственно 0,8 и 2 *кал/час/г*. Таким образом, в противоположность тому, чего можно было бы ожидать, как раз более крупное животное обладает более сильным относительным термогенезом. Правда, другой самец *M. mexicanus mexicanus*, весящий 0,252 *г*,

Таблица 4

Термогенез кобылки (*Melanoplus differentialis*, Thomas) при 31,4°

Стадия развития[a] или пол	Вес, *г*	Относительный термогенез, *кал/час/г*		Отношение *M/m*	Тип термогенеза
		минимальный (*m*)	максимальный (*M*)		
МН5	0,005	0	10	—	*V*
МН10	0,01	0	5	—	*V*
Н2	0,01	5	10	2	*U*
Н3	0,013	0	8	—	*U*
Н4	0,045	3	5	1,6	*W*
Самец	0,53	4	6	1,5	*R*
»	0,87	3	4	1,3	*R*
»	1,47	1,4	1,8	1,3	*R*
Самка	0,55	4	6	1,5	*W*
»	0,64	3	5	1,6	*W*
»	0,8	1,7	4	2,3	*S*
»	1	2	4	2	*W*
»	1,05	2	5	2,5	*S*
»	1,08	2	3	1,5	*W*
»	1,3	3	4	1,3	*S*

[a] МН5, МН10—молодые нимфы через 5 дней и соответственно через 10 дней после вылупления; Н2, Н3, Н4—нимфы соответственно после 2, 3 и 4-й линьки.

дает 1,2 и 2,5 *кал/час/г*, т. е. выделяет тепло в более чем удвоенном количестве по сравнению с ранее упомянутым экземпляром того же вида. В самом деле, мы обнаружили значительные индивидуальные различия с точки зрения термогенеза у всех изучавшихся животных, даже у особей одной и той же кладки, которые были помещены в совершенно одинаковые — насколько это возможно — условия.

Если мы теперь обратимся к животным в личиночной стадии, то обнаружим—по сравнению со взрослыми особями — существенные отличия. На рис. 139 представлены две термограммы личинок *M. differentialis* при 31,4°. Кривая *I* получена для червеобразной нимфы на 5-й день после вылупления из яйца. Несмотря на свой маленький вес (4 *мг*) она дает вполне ощутимый термогенез, достигающий 0,04 *кал/час*, или в относительных единицах 10 *кал/час/г*. График ее тепловыделения может быть отнесен к типу *V*, наиболее частому у очень мелких животных, очевидно, в связи с явлениями быстрого испарения, отмеченными в разд. *V*.

Кривая *II* отражает термогенез подвижной нимфы более позднего возраста, прошедшей третью линьку и весящей 13 *мг*. Ее тепловыделение достигает 0,05 *кал/час*, или 8 *кал/час/г*. График соответствует здесь типу *U*.

В табл. 4 объединены численные данные, полученные для личинок и взрослых особей *M. differentialis* при 31,4°. Таблица показывает, что у молодых экземпляров максимумы относительного тепловыделения выше, а минимумы ниже, чем у взрослых. У очень молодых личинок графики сначала приобретают форму, свойственную типу *V*, потом, после второй линьки,— типу *U* и, наконец, у взрослых особей самцов — типу *R*, а у взрослых самок — *S*. Однако некоторые взрослые особи обоего пола могут также давать термогенез типа *W*. На всех стадиях развития индивидуальные различия остаются значительными.

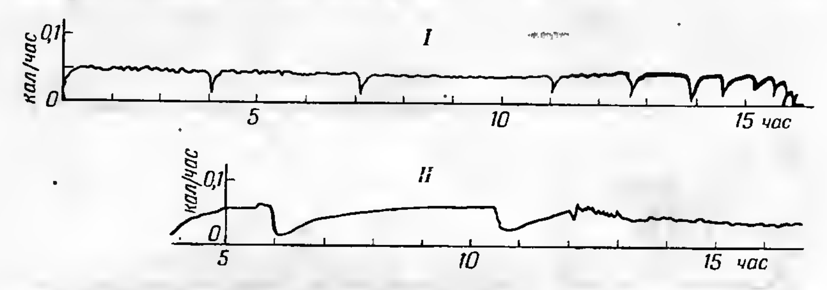


Рис. 139. Термограммы нимф *Melanaplus differentialis* в сухой атмосфере при 31,4°.

I — молодая червеобразная нимфа на 5-й день после вылупления весом 4 *мг*; *II* — нимфа после третьей линьки весом 13 *мг* (Прат, 1954).

Из сравнения табл. 3 и 4 видно, что в расчете на один и тот же вес термогенез значительно выше при 31,4°, чем при 24,9°. Например, взрослая самка *M. differentialis*, весящая от 1,3 до 1,5 *г*, дает при 31,4° максимум тепловыделения, равный 4 *кал/час/г*, а при 24,9° — только 1,3 *кал/час/г*. Это вполне соответствует тому, что мы знаем о стимулирующем действии повышения температуры окружающей среды на обмен веществ у пойкилотермных (холоднокровных) животных.

III. ТЕРМОГРАММЫ ТАРАКАНОВ (BLATTIDAE); СЕТЧАТОКРЫЛЫЕ (DICTYOPTERA)

Термограмма *I* на рис. 140 была получена при 31,4° для молодой нимфы таракана (*Periplaneta americana*) весом 0,041 *г* на той стадии ее развития, которая непосредственно следует за первой линькой. На термограмме обращают на себя внимание пароксизмы типа *T*, имеющие продолжительность 1 час и достигающие высоты, соответствующей 0,2 *кал/час*, т. е. относительному тепловыделению 5 *кал/час* на 1 *г* веса животного. Они разделены периодами покоя, во время которых тепловыделение удерживается около 0,6 *кал/час*, т. е. 1,5 *кал/час/г*. Эти периоды длятся от 2 до 3 *час*, причем на кривой заметны в это время слабо выраженные волнообразные изгибы, каждый из которых соответствует приблизительно 20 *мин*.

График *II* на рис. 140 получен при 24,9° для взрослого самца *P. americana* весом 0,787 *г*. График характеризуется наличием пароксизмов типа *T*, достигающих 6 *кал/час/г* и разделенных фазами покоя типов *R* или *N*, когда тепловыделение снижается до 1 *кал/час/г*, т. е. до величины в 6 раз меньшей, чем в максимумах. Запись продолжалась в данном случае 45 *час* и была выполнена на фотобумаге при помощи барабана с суточным вращением, чем и объясняется наложение одного графика на другой.

Кривая *III* на рис. 141 — результат записи, сделанной при помощи «фотопена»*, для самки *P. americana* весом 0,95 *г*, помещенной при 37,3° в камеру, содержащую щелочь и закрытую ватной пробкой. На термограмме (участок кривой *AB*) виден бурный пароксизм тепловыделения типа *S*, достигающий 6 *кал/час/г* и отражающий усилия, затрачиваемые животным на кладку яиц; действительно, в ходе опыта животное выбрасывает из себя оотеку весом 0,085 *г*, составляющую 9% его собственного веса. Не мешает отметить, что окружающая температура, очень высокая в данном опыте (37,3°), влечет за собой повышение основного термогенеза,

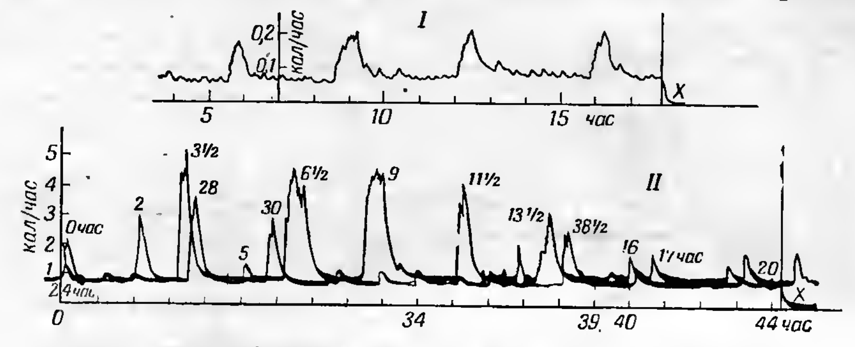


Рис. 140. Термограммы *Periplaneta americana*.

I — нимфа после первой линьки весом 0,041 *г* (31,4°); *II* — взрослый самец весом 0,787 *г* (24,9°). Фотозапись велась в течение двух дней (Прат, 1954).

равного здесь 2 *кал/час/г*, в противоположность величинам тепловыделения, полученным при 24 и 27°, которые были соответственно равны 0,6 и 1,4 *кал/час/г*.

Термограмма IV на рис. 141 отражает тепловыделение взрослого самца *P. americana* при 26,5°. Как и в предыдущем случае, запись сделана «фотопеном».

В табл. 5 сведены численные данные, полученные для 34 особей *P. americana* на разных стадиях развития и при различных температурах в пределах от 24 до 38°. Их сравнение позволяет прийти к следующим выводам (Прат, 1954).

1. Температура окружающей среды действует главным образом на минимальный термогенез: у нимф при 24,9° он колеблется между 0,4 и 1 *кал/час/г*, при 31,4° — между 0,8 и 3,5 *кал/час/г*. У самок при 26,5° эта величина изменяется от 0,6 до 1,4 *кал/час/г*, при 37,3° она достигает 2 *кал/час/г*.

2. Меньшее прямое влияние оказывает температура на максимальный термогенез. Напротив, от одной особи к другой он широко варьирует. В целом более высокие максимумы термогенеза характерны для самцов, у которых они достигают при 24—33° 2—6 *кал/час/г*, тогда как у самок держатся обычно между 1,7—3,4 *кал/час/г*. Однако в момент кладки яиц самка может дать временное тепловыделение, доходящее до 6 *кал/час/г*, т. е. сравнимое с тепловыделением самцов во время пароксизмов.

3. Отношение *M*/*m* особенно высоко у самцов: оно варьирует у них в пределах от 3 до 8,3, тогда как у самок оно изменяется от 1,2 до 3,5, а у личинок перед восьмой линькой — между 1,12 и 3. Нимфы, прошедшие восьмую линьку, дают те же различия, что и взрослые особи.

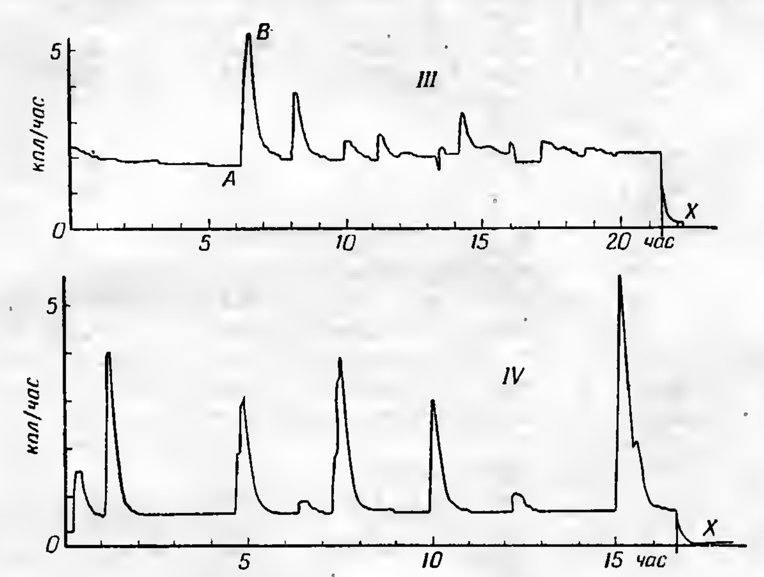
---

* Все термограммы, приведенные выше, получены при помощи фотозаписи.

Подобные этим факты мы обнаружили и при изучении других представителей того же семейства, в частности для тараканов *Blattella germanica* и *Blatta orientalis*.

Способность чередовать фазы интенсивной тепловыделительной активности с периодами экономического расходования тепла, когда термогенез падает до очень низкого уровня,— способность, очень ярко выраженную у Blattidae, — мы будем называть «термогенетической эластичностью».

Переход из одного состояния в другое связан с очень сложными явлениями: в максимальных фазах термогенеза надо учитывать отнюдь не одну только мышечную деятельность животного. Совершенно очевидно,



Р и с. 141. Термограммы взрослых особей *Periplaneta americana*, записанные при помощи «фотопена».

III — самка весом 0,95 *г* (37,3°); *AB* — момент яйцекладки; *X* — возврат к экспериментальному нулю; *IV* — самец весом 1,004 *г* (26,5°).

что эта деятельность связана с возрастанием интенсивности дыхания, а следовательно, и с интенсивностью циркуляции воздуха по системе трахей и гемолимфы по сосудам; она зависит также от уровня активности нервной системы и стимуляции секреторных процессов. Все эти факторы взаимосвязаны. Они могут вступать в действие или спонтанно в соответствии с определенным ритмом, изменяющимся в зависимости от внешних условий, или же включаться в обмен в ответ на раздражения как внешнего происхождения (например, прикосновение, луч света и т. п.), так и внутреннего характера (например, при кладке яиц, см. рис. 141, участок *AB* на кривой *III*).

Известно, что тараканы относятся к группе апнеических (слабодышащих) насекомых (Шовен, 1949): их дыхальца большей частью остаются закрытыми (что соответствует режиму экономии) и открываются только в моменты пароксизмов (Прат, 1956).

По-видимому, эти животные располагают двумя уровнями термогенеза, причем лишь более высокий из них совместим с интенсивной механической деятельностью. В этом отношении таракан подобен автомобилю: когда автомобиль стоит на месте, можно заставить двигатель работать

Термогенез таракана (*Periplaneta americana* L.) [a]

Стадия развития или пол	Вес, *г*	Температура, °С	Относительный термогенез, *кал/час/г*		Отношение *M/m*	Тип пароксизмов
			минимальный (*m*)	максимальный (*M*)		
H1	0,041	31,4	2	5	2,5	*T*
H1	0,042	31,4	0,8	2,5	3	*W*
H2	0,137	31,4	1,8	4,5	2,5	*TW*
H2	0,142	31,4	2,8	3,5	1,25	*W*
H3	0,152	24,9	1	2,6	2,6	*T*
H3	0,162	31,4	2	6	3	*T*
H3	0,142	31,4	2	2,8	1,4	*T*
H4	0,200	31,4	1,5	2	1,3	*SW*
H4	0,209	31,4	3,5	4,5	1,3	*W*
H4	0,283	31,4	1,4	1,8	1,3	*T*
H5	0,408	24,9	0,8	1	1,2	*W*
H5	0,368	31,4	2,1	3,2	1,5	*W*
H5	0,392	31,4	2,8	3,2	1,12	*T*
H6	0,540	31,4	1,8	4,5	2,5	*S*
H7	0,669	31,4	1,8	3,3	1,8	*T*
H8	0,809	24,9	0,4	3	7,5	*T*
H8	0,793	31,4	1,4	4	2,8	*T*
Самец	0,615	24,9	2	5	5	*T*
»	0,731	24,9	0,8	4	5	*SN*
»	0,787	24,9	1	6	6	*T*
»	0,821	24,9	1,2	3,6	3	*T*
»	0,922	24,9	1	2,2	2,2	*S*
»	1,094	24,9	1,3	4,5	3,5	*ST*
»	1,004	26,5	0,6	5	8,3	*S*
Самка	1,478	24,9	1	3,4	3,4	*S*
»	0,834	26,5	1,2	3	2,5	*T*
»	0,867	26,5	1,4	1,7	1,2	*T*
»	0,892	26,5	1,1	3	2,7	*T*
»	0,984	26,5	0,6	1,8	3	*T*
»	1,059	26,5	1	3	3	*T*
»	1,081	26,5	0,9	3,2	3,5	*T*
»	1,142	26,5	0,7	2	3	*T*
»	0,807	32,1	1	3	3	*T*
»	0,950	37,3	2	6 (Я)	3	*S*

[a] H1, H2,..., H8—нимфы после 1, 2,..., 8-й линьки. Отношение *M/m*—результат деления максимального термогенеза на минимальный. Я—яйцекладна.

на низких оборотах, но можно также, нажав на акселератор, заставить его выделять гораздо больше тепла, тем самым делая двигатель способным развить значительное усилие, потребное для приведения автомобиля в движение. Очень большой разрыв, отделяющий у Blattidae эти два уровня активности друг от друга, несомненно, связан с замечательной жизнеспособностью этих насекомых (большое расходование тепла на мышечную деятельность в максимумах тепловыделения) и с их сопротивляемостью вредным воздействиям (сильно сниженные тепловые затраты на минимальном уровне термогенеза), благодаря чему тараканов так трудно вывести из жилых помещений.

Выявление этих двух функциональных уровней и осуществление возможности дать им численную характеристику и проанализировать их биологический смысл принадлежат к числу наиболее замечательных результатов применения калориметрической методики с непрерывной записью.

IV. ВЛИЯНИЕ АСФИКСИИ НА ТЕРМОГЕНЕЗ НАСЕКОМЫХ

При проведении всех предыдущих опытов животные помещались в благоприятные для дыхания условия — в камеры, закупоренные только ватной пробкой, обеспечивающей возможность диффузии газов. В этих условиях животное могло жить в течение многих дней, не подавая никаких признаков нарушения теплового режима, как это видно из рис. 140, когда режим термогенеза оставался более или менее одинаковым с начала до конца опыта.

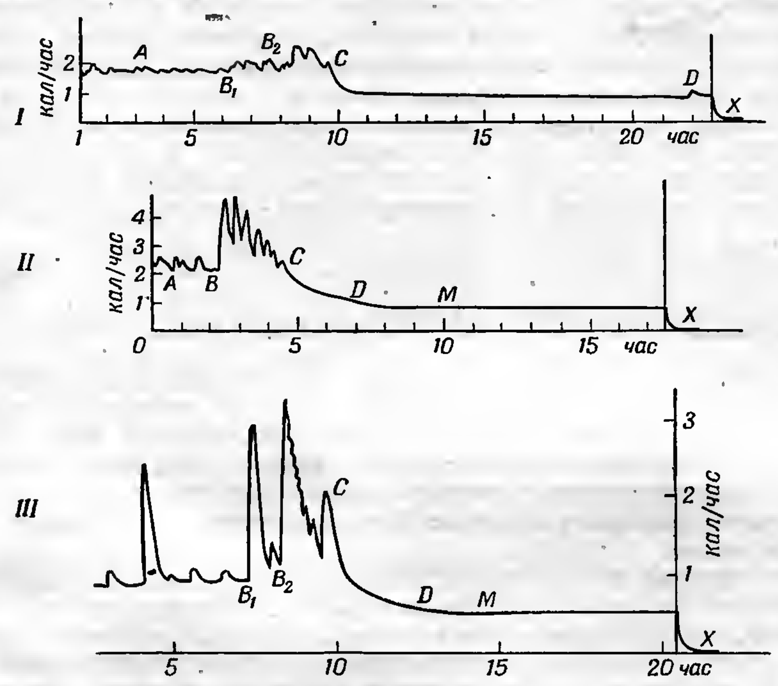
Иначе обстоит дело, если закрыть калориметрическую камеру пробкой, лишенной отверстий (прибор *в* на рис. 114). Термограмма *I* на рис. 142 показывает, что происходит в этих условиях при 24,9° с кривой тепловыделения самки *Melanoplus bivittatus* весом 0,838 *г*. По истечении 6 *час* в точке B_1 животное проявляет первые приступы асфиксии. Между 8-м и 10-м часами на участке кривой B_2C оно проходит через фазу двигательного возбуждения, которое проявляется в форме неправильных пароксизмов тепловыделения, доходя до 3 *кал/час/г**. На 10-й час (рис. 142, участок *C* на кривой *I*) термогенез быстро снижается и затем устанавливается на очень низком уровне (1 *кал/час/г*). В это время животное погружено в своего рода кому, которая, если опыт продолжается, незаметным образом переходит в смерть.

В опытах с Blattidae получаются аналогичные результаты. На рис. 142,*II* представлена термограмма самца *Periplaneta americana* весом 0,76 *г*, помещенного в замкнутую камеру при 24,9°. Пароксизм асфиксии расположен здесь между 2-м и 5-м часами. На 8-м часу опыта наступает смерть.

Термограмма *III* на рис. 142 получена для нимфы *P. americana* весом 0,54 *г*, прошедшей шестую линьку и помещенной в замкнутую камеру при 31,4°. Поскольку вес животного меньше, чем в предыдущем случае, признаки асфиксии наступают здесь позже — только на 7-й час опыта (B_1). В течение 3 *час* животное находится в состоянии двигательного возбуждения и дает пароксизмы тепловыделения, доходящие до 6 *кал/час/г*. Затем, по истечении 10-го часа, термогенез быстро снижается (*CD*), и на 14-й час (точка *M*) наступает смерть.

* Такие преасфиксические пароксизмы термогенеза описал у двукрылых Тиан (1933).

Мы пытались выяснить, чтó в этих опытах играло роль ведущего фактора асфиксии и тех изменений тепловыделения, в которых она проявляется: истощение запасов кислорода в камере или накопление углекислого газа как продукта дыхания животного? С этой целью мы возобновили опыты, пользуясь опять замкнутой камерой, но на этот раз на дно камеры мы помещали немного стеклянной ваты, смоченной раствором



Р и с. 142. Термограммы насекомых в состоянии асфиксии (закрытая камера без щелочи).

I — *Melanoplus bivittatus*, самка весом 0,838 *г* (24,9°); *II* — *Periplaneta americana*, самец весом 0,76 *г* (24,9°); *III* — *P. americana*, нимфа после шестой линьки, весом 0,54 *г* (31,4°); B_1 — первые симптомы асфиксии; B_2, *B* — начало пароксизмов, предшествующих агонии; *CD* — окончательная депрессия термогенеза; *D* — кома; *M* — смерть; *X* — возврат к экспериментальному нулю (Прат, 1954).

едкого натра (прибор *д* на рис. 114). Две металлические сетки препятствуют животному входить в соприкосновение со щелочью. Мы констатировали, что при таких условиях животное в течение многих дней остается в замкнутой камере живым, причем к концу опыта оно еще вполне жизнеспособно. Как показывает рис. 143, его тепловыделение имеет тенденцию принимать при этом вид ровной линии с легкой волнистостью типа *N**.

Термограмма *III* получена при 26,5° для самца *Periplaneta americana*. Несмотря на свою относительно большую массу (0,805 *г*), это насекомое в течение 64 *час*, пока продолжался опыт, оставалось в замкнутой камере живым. Поскольку запись производилась фотографически на барабане с суточным вращением, постольку графики трех последовательных дней опыта накладываются здесь друг на друга, благодаря чему их особенно

---

* Здесь может быть введена поправка на тепловыделение, происходящее при реакции CO_2 с едким натром, но практически форма кривой от этого сколько-нибудь заметно не меняется.

удобно сравнивать между собой. Это сравнение дает возможность констатировать, что ход кривой тепловыделения с начала до конца опыта нисколько не менялся. На термограмме видны обычные пароксизмы типа *S* или *T*,

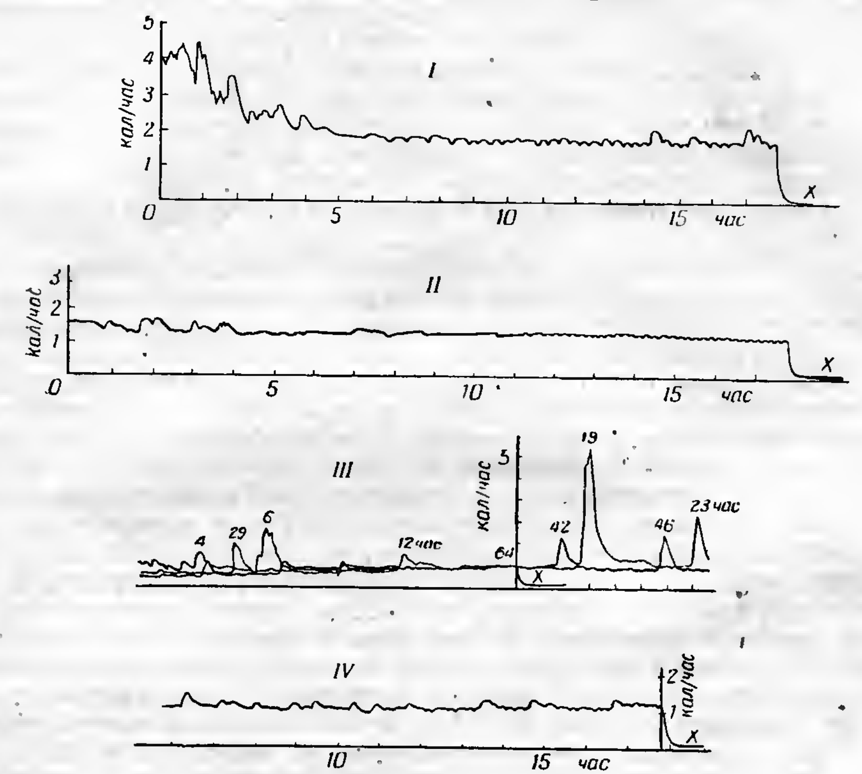


Рис. 143. Термограммы насекомых, содержавшихся при 26,5° в закрытой камере в присутствии едкого натра.

— *Melanoplus differentialis*, самец весом 0,998 *г*; *II* — *M. differentialis*, самец весом 1,096 *г*; *III* — *Periplaneta americana*, самец весом 0,805 *г*; продолжительность опыта 64 *час*; *IV* — *P. americana*, самка весом 0,867 *г*.

достигающие 8 *кал/час/г* и разделенные периодами покоя типа *N*, во время которых тепловыделение стабилизуется около 1 *кал/час/г*. Таким образом, запасов кислорода в камере насекомому оказалось с избытком достаточно на все 3 дня его заточения. При условии удаления углекислого газа исключены были даже следы явлений асфиксии.

Если сравнить между собой график *III* рис. 143 и график *II* рис. 140, то можно констатировать, что на втором пароксизмы тепловыделения в большей степени сближены друг с другом. Таким образом, в первом случае полное удаление углекислого газа привело к тому, что насекомое стало вести себя спокойно.

В некоторых опытах с замкнутой камерой, в которую была введена щелочь, мы даже наблюдали один любопытный факт, выявляющийся на графиках *I* и *III* рис. 143. Этот факт связан с тем своеобразным явлением, которое было только что подчеркнуто в предыдущем абзаце, но здесь доведено до своего крайнего выражения. После начальной фазы двигательного возбуждения насекомое проявляет тенденцию впадать в сон на продолжительные сроки, превышающие 15—20 *час*, причем его термо-

генез становится очень правильным лишь с легкой волнистостью типа *N*. Вместе с тем насекомое остается полностью жизнеспособным и в полной мере возобновляет свое активное поведение, когда по окончании опыта его извлекают из камеры. Создается впечатление, что в продолжительный сон оно было погружено вследствие полного отсутствия углекислого газа в атмосфере камеры. Это справедливо как для *Melanoplus* (графики *I* и *II* рис. 143), так и для *Periplaneta* (график *IV* рис 143). Впрочем, такую реакцию дают не все насекомые. Некоторые из них, будучи помещены в замкнутую камеру, продолжают и в присутствии щелочи давать умеренные пароксизмы, разделенные периодами покоя типа *N*, продолжительность которых варьирует только от 2 до 6 *час*, как мы это видели на графике *III* рис. 143.

Первый вывод, который можно сделать из этих опытов, состоит в том, что в случаях, описанных в начале этого раздела, асфиксия определялась не недостатком кислорода, а накоплением углекислого газа. Второй вывод тот, что; если углекислый газ удален из атмосферы камеры целиком, животное начинает вести себя очень спокойно и даже может заснуть на продолжительный срок, достигающий 20 *час*, причем его термогенез приобретает монотонный характер. Эти положения дают представление о двух крайних случаях отношения насекомых к углекислому газу: как при полном отсутствии этого газа, так и при максимальной его концентрации, какую только может вынести насекомое до появления у него признаков патологического состояния. Остается определить, что происходит в промежуточной зоне, когда животное подвергается действию разнообразных, но не приводящих к асфиксии концентраций CO_2. Для этой цели мы использовали прибор с подводом к камере газа, схематически изображенный на рис. 124. Опыты с этим прибором позволили получить следующий важный результат: всякий раз, когда в калориметрической камере осуществляют циркуляцию газа, будь то чистый воздух или воздух, содержащий углекислый газ, насекомое реагирует на это, впадая в пароксизм термогенеза. Так обстоит дело и тогда, когда эта операция выполняется после длительного периода покоя, и в том случае, если объект только что прошел через пароксизм и должен был бы на несколько часов впасть в состояние покоя. Таким образом, судя по этим опытам, переход в активную фазу, т. е. в фазу двигательного возбуждения, по-видимому, определяется не абсолютным содержанием в атмосфере углекислого газа, а самой сменой воздуха — изменением количественного соотношения между его составными частями или даже просто движением этого воздуха, которое оказывает на животное раздражающее действие и побуждает его к активному поведению.

Следует отметить, что если введенный в камеру воздух содержит углекислый газ в высоких (от 3 до 5%) концентрациях, то пароксизмы термогенеза, возникающие под воздействием таких концентраций, оказываются выраженными более резко, чем в присутствии чистого воздуха или при низком (меньше 1%) содержании в нем CO_2.

В то же время термограммы, изображенные на рис. 142, указывают на следующий удивительный факт: после смерти животного труп продолжает выделять заметное количество тепла, о чем свидетельствует разность уровней участка кривой *M* и экспериментального нуля *X*.

Первую гипотезу, которую можно было бы в данном случае выдвинуть, это возможность приписать такого рода термогенез бактериальным процессам, протекающим после смерти (post mortem). Но это предположение должно быть отброшено, поскольку такая бактериальная дея-

тельность не могла бы начинаться немедленно вслед за моментом смерти и тепловыделение должно было бы в этом случае давать медленное нарастание, как мы уже это показали в гл. II на кривых термогенеза бактериальных культур и как увидим и в дальнейшем применительно к другим животным (например, червям и мышам), подвергающимся разложению. Иначе обстоит дело с трупом насекомого, который может в течение 20 *час* и дольше давать совершенно равномерное тепловыделение. Отсюда — если не будет доказано противного — должен быть сделан вывод, что это выделение тепла действительно происходит за счет тканей самого мертвого насекомого, может быть, в связи с осуществляемой этими тканями ферментной активностью и после смерти.

До настоящего времени термогенез такого типа (посмертный), удерживающийся на постоянном уровне, мы наблюдали только у насекомых, погибавших в состоянии асфиксии. В других случаях одновременно со смертью термогенез или совершенно прекращается, или продолжается, медленно снижаясь, или же сначала падает до нуля, но потом медленно возрастает, являясь результатом процессов разложения.

V. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАММ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ И ОТ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

При изучении термогенеза насекомых маленьких размеров надлежит принимать во внимание факторы, с которыми нам не приходилось считаться в предыдущих опытах: следует учитывать, с одной стороны, потерю тепла, являющуюся следствием транспирации, т. е. выделения объектом жидкостей, с другой же стороны, изменения его собственного термогенеза в зависимости от степени влажности окружающей атмосферы.

Явления этих двух порядков практически не играли роли в опытах, относящихся к такому материалу, как органы растений, влажные семена или культуры микробов, поскольку такие объекты постоянно поддерживают атмосферу калориметрической камеры в состоянии полного насыщения. Так же обстоит дело и тогда, когда приходится иметь дело с относительно крупными животными, вес которых превышает 1 *г*. Напротив, если животные малы, атмосфера камеры может быть насыщена влагой только в том случае, если для этой цели будет предусмотрено специальное приспособление.

Шамбо и Кальве (1946) исследовали вопрос о том, как отражается на микрокалориметрических записях испарение жидкостей, выделяемых подопытными животными. Для решения этого вопроса в калориметрическую камеру помещают абсорбирующую пробирку, содержащую раствор серной кислоты известного титра. Пробирка закрывается трубкой-краном, управляемым извне. Когда кран открыт, влажность атмосферы устанавливается в камере на постоянном уровне, соответствующем взятому титру раствора, и пары воды по мере их выделения поглощаются кислотой.

Если энергию, выделяемую животным, обозначить X, теплоту испарения воды — V, а тепло, выделяющееся при поглощении серной кислотой воды в жидком состоянии — E, то регистрируемое суммарное тепловыделение Q может быть выражено следующим уравнением:

$$Q = \frac{X - V}{\text{Животное}} + \frac{V + E}{\text{Раствор серной кислоты}} = X + E.$$

Две особи *Triatoma infestans* Klug, весящие вместе 0,53 *г*, были заключены в тюлевый мешочек и на два дня помещены при 17° в камеру емкостью 8 $см^3$. Этот опыт, проведенный Кальве и Шамбо, дал следующие результаты:

Влажность атмосферы	0,98	0,83	0,36	0,05
Суммарное тепловыделение *Q*, *кал/час*	0,125	0,138	0,169	0,215
Потеря воды *p*, *мг/час*	0,02	0,17	0,60	0,60
V/p, *мг*	0,01	0,10	0,36	0,36
E	0	0,006	0,024	0,070
$X=Q-E$	0,125	0,137	0,145	0,145

Очевидно, что потеря насекомым воды, сначала пропорциональная дефициту влажности атмосферы, в дальнейшем, когда атмосфера становится очень сухой, остается постоянной. Этот факт наблюдали Мелланби и Бокстон (1932) на других насекомых (*Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*). Энергия *X*, выделяемая животным, сначала увеличивается, а затем стабилизируется одновременно со стабилизацией потери им воды.

Обращает на себя внимание и тот факт, что в очень сухой атмосфере затрата тепла на парообразование *V* начинает превышать энергию *X*, развиваемую насекомым. Когда в калориметрической камере, где находится насекомое, раствор серной кислоты отсутствует, прибор регистрирует только отрицательные величины, и температура насекомого падает ниже температуры окружающей его среды. Следовательно, с насекомыми надлежит проводить по нескольку серий опытов: одни опыты должны ставиться в атмосфере, насыщенной парами воды, другие — в сухой атмосфере при разных степенях увлажнения. Постановкой последних опытов ни в коем случае нельзя пренебрегать, так как и форма и положение кривой при отрицательных значениях тепловыделения сами по себе представляют большую ценность как показатели, характеризующие изучаемый вид.

На рис. 144 показаны результаты, полученные при 32,1° для нимфы таракана (*Periplaneta americana*), находившейся в стадии развития, непосредственно предшествующей стадии взрослой особи, и весившей в начале опыта 1,384 *г*. Кривая получена, когда животное находилось в атмосфере, насыщенной влагой. Здесь очень часты пароксизмы типов *S* и *T* — в среднем они возникают по одному в час и имеют резко выраженный характер, доходя до 1,4—2,5 *кал/час/г* (*BCD*). Минимумы достигают 0,5 *кал/час/г*. Отношение *M/m* (*M* — максимум, *m* — минимум) колеблется между 3 и 5. Снижения режима не наблюдается.

Кривая *II* получена для того же животного, находившегося в атмосфере, обезвоженной хлористым кальцием. С самого начала этого нового опыта становится очевидным, что здесь пароксизмы значительно более редки; между двумя пароксизмами проходит сначала 6 *час* (участок кривой *GH* — *JK*), а затем 14 *час*. С другой стороны, отношение *M/m* в этом случае меньше — оно равно 1,5. Через 24 *час* пребывания животного в сухой атмосфере вес его упал до 1,259 *г*. Следовательно, оно потеряло 0,196 *г*, т. е. 9% своего исходного веса.

Кривая *III* получена через 3 дня заключения того же насекомого в обезвоженной камере. Из графика видно, что разрыв между максимами (*R*, *Q*) и минимумами остается здесь незначительным — около 1,3. За это время животное потеряло 0,184 *г*, т. е. 13% исходного веса.

Наконец, кривая *IV* иллюстрирует самый последний пароксизм (*UV*), наступающий после 5 суток и 8 *час* пребывания насекомого в су-

хой атмосфере. Отношение M/m здесь все еще равно 1,4. После этого пароксизма тепловыделение становится равномерным и медленно снижается. К концу этого опыта, через 7 дней обезвоживания, таракан все еще был живым, хотя и оставался неподвижным. Его вес с 1,385 *г* дошел до 0,828 *г*; следовательно, он потерял 0,557 *г*, т. е. 42% своего исходного веса. Какая же доля в этой потере веса должна быть отнесена за счет транспирации и какая за счет дыхания?

В течение последних 4 дней насекомое потеряло 0,371 *г* при исходном весе 1,200 *г*, тогда как вес хлористого кальция возрос на 0,344 *г*. Следовательно, если потеря насекомым воды, на которую указывает последняя цифра, поднялась до 28,5% веса животного, то разность между вышеуказанными двумя величинами (т. е. между потерей веса насекомым и увеличением веса хлористого кальция), достигшая 0,027 *г* (2,3%), соответствует потере массы вследствие выделения животным углекислого газа. Таким образом, потеря веса за счет дыхания составляет здесь всего 8% потерь за счет транспирации. Эти отношения глубоко отличаются от соответствующих отношений, характеризующих первую половину того же опыта, когда животное находилось в атмосфере, насыщенной парами воды, и потеря им веса в большей своей части приходилась на долю дыхания.

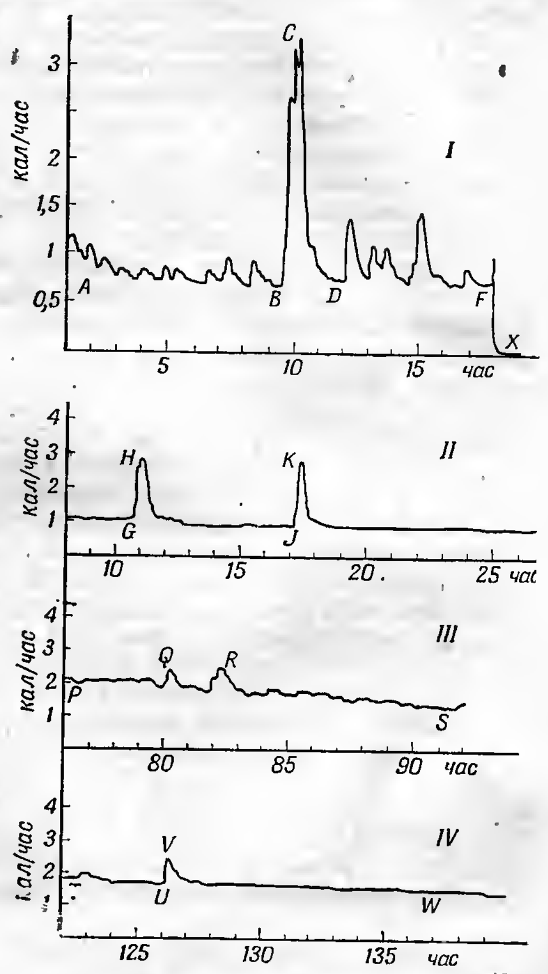


Рис. 144. Термограммы нимфы *Periplaneta americana* последней стадии развития (перед переходом в стадию взрослой особи). Температура опыта 32,1°.

I — в атмосфере, насыщенной парами воды; *II*, *III*, *IV* — в атмосфере, обезвоженной хлористым кальцием; отсчет времени в часах — с момента помещения насекомого в сухую атмосферу Исходный вес 1,384 *г*, окончательный вес, т. е. вес после 7 дней (168 *час*) пребывания в сухой атмосфере, 0,828 *г*. Запись при помощи «фотопена».

Из этих наблюдений, подтвержденных и другими аналогичными опытами, мы можем сделать следующие выводы.

1. Таракан *Periplaneta americana* проявляет наибольшую активность при помещении его в атмосферу, насыщенную влагой. В этом случае на термограмме выявляются многочисленные очень резкие пароксизмы (в среднем до одного в час), причем отношение M/m достигает 3—5. Мы можем связать этот факт с тем, что тараканы ведут главным образом ночной образ жизни, т. е. выползают из своих убежищ в то время, когда влажность воздуха наивысшая.

2. Когда насекомое помещают в атмосферу, сильно обезвоженную благодаря присутствию хлористого кальция, оно немедленно снижает свою активность: пароксизмы возникают у него через более длительные промежутки времени, а отношение M/m снижается приблизительно до 1,5.

3. Если продлить пребывание насекомого в сухой атмосфере, оно подвергается все большему обезвоживанию, вплоть до того, что через 7 дней теряет при 32° количество воды, равное 40% его исходного веса, не считая потери веса за счет дыхания, которая за этот же промежуток времени составляет 4%. При этих условиях термогенез насекомого становится равномерным — пароксизмы совершенно исчезают. Животное делается неподвижным и в конце концов, если экспозиция в сухой атмосфере продолжается, погибает.

Третий вывод может показаться на первый взгляд всего-навсего естественным развитием предыдущего, его неизбежным следствием. В действительности же эти два состояния относятся к совершенно разным физиологическим механизмам. В случае краткой экспозиции в сухой атмосфере (второй вывод) животное переходит в состояние покоя, если можно так выразиться, «добровольно». Этот переход является результатом немедленной его реакции на условия окружающей среды — реакции, в которой участвуют более или менее сложные нервные механизмы (Рот и Виллис, 1951). Результатом действия этих механизмов является более экономное расходование запасов воды и энергетических ресурсов до того времени, пока наступят более благоприятные условия, т. е. атмосфера станет более влажной. Этим и объясняется то, что днем, когда влажность атмосферы минимальная, тараканы неподвижно сидят в щелях и иных своих убежищах, ночью же, с возрастанием влажности атмосферы, они возобновляют активный образ жизни. Совсем иначе обстоит дело в случае, о котором идет речь в третьем выводе. Там в ход опыта включен продолжительный период выдерживания в сухой атмосфере. Насекомое при этих условиях постепенно подвергается смертельному обезвоживанию, и если в этом случае его термогенез становится равномерным и пароксизмы исчезают, то это не следствие рефлексов нервной системы, а результат того, что в предельно иссушенных тканях насекомого все реакции останавливаются и оно погружается в своего рода кому, которая, если это состояние затягивается, кончается смертью.

VI. ВАРИАЦИИ ТЕРМОГЕНЕЗА В ХОДЕ МЕТАМОРФОЗА У ЧЕШУЕКРЫЛЫХ (LEPIDOPTERA)

У насекомых, проходящих полный метаморфоз (Holometabola), изменения термогенеза, связанные со старением, выражены еще резче, чем у насекомых с неполным метаморфозом.

Тэйлор, Кресчителли (1937) и Белл (1940) указали на изменения, которым подвергается выделение тепловой энергии в процессе окукливания бабочки *Galleria mellonella*. При равном весе тепловыделение сначала выше у самца, а затем у самки. Оно возрастает по мере повышения окружающей температуры. Белл установил, что у самца тепловыделение при 25° равно 625 *кал/г*, а у самки — 698 *кал/г*. При 40° тепловыделение соответственно достигает 960 и 1057 *кал/г*.

Таковы весьма интересные суммарные результаты. Нам представлялось целесообразным пополнить их детальной записью форм термогенеза, присущих каждой фазе. На рис. 145 изображены термограммы, полученные для разных стадий развития насекомого; термограмма иллюстри-

рует тепловыделение гусеницы, достигшей окончательной стадии своего развития (стадия 9, см. табл. 6), непосредственно предшествующей образованию кокона. Очевидно, что эта термограмма может быть отнесена к неправильному типу *W*. Когда гусеница превращается в куколку, тепловыделение становится более слабым и более равномерным (тип *R*). Вылупление бабочки — основной кризисный момент в жизни насекомого — отражается на термограмме падением и быстрым подъемом кривой (*E*, *F*, *G*, *H*

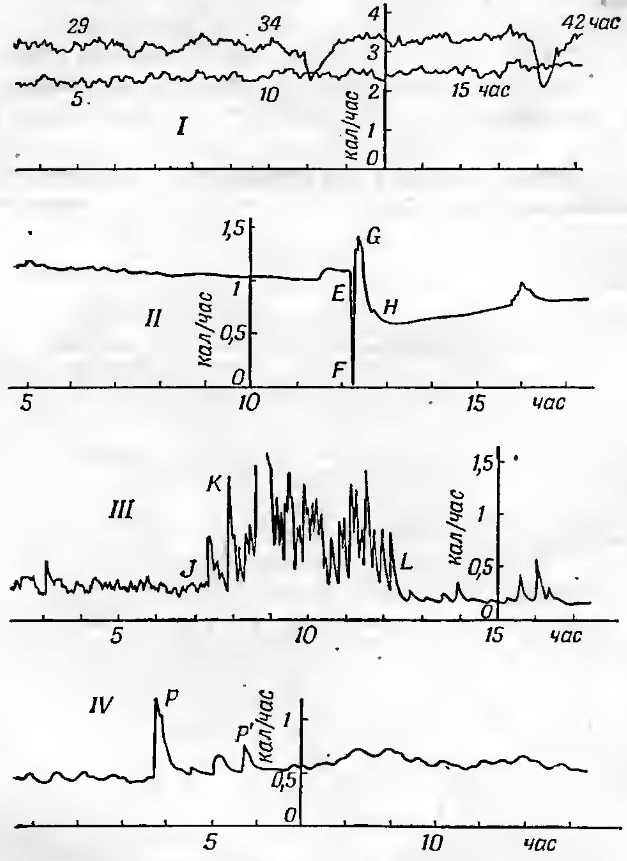


Рис. 145. Термограммы *Galleria mellonella*; опыт проводился в открытой камере (с ватной пробкой) без щелочи.

I — гусеница последней стадии развития, т. е. перед образованием кокона (стадия 9 в табл. 6) (24,9°); ввиду того что опыт продолжался 43 *час*, на рисунке совмещены два графика; *II* — вылупление бабочки: куколка весом 0,190 *г* (31,4°); *EFG* — падение и следующий за ним подъем тепловыделения в момент вылупления; *III* — бабочка-самец весом 0,06 *г* (24,9°); *JKL* — пароксизм термогенеза (состояние двигательного возбуждения); *IV* — бабочка-самка весом 0,069 *г* (31,4°); *PP'* — яйцекладка (14 яиц). (Прат, 1954).

на термограмме *II* рис. 145). Затем у бабочки, изнуренной усилиями, которые она затратила на высвобождение из куколки, наблюдается временное падение термогенеза (*H* на термограмме *II*) до уровня, даже более низкого, чем у куколки. Но в дальнейшем происходит прогрессивный подъем кривой, равномерный характер которого нарушается все более и более резкими пароксизмами. На участке JKL графика *III* они достигают

высоких значений: для бабочки-самца весом 0,06 *г* — свыше 1,5 *кал/час*, т. е. 25 *кал* на 1 *г*. Эта цифра весьма значительная. Пароксизмы соответствуют периодам двигательного возбуждения, которые могут длиться 4—5 *час*. После этого утомленная бабочка снова успокаивается, и режим ее термогенеза становится более правильным, приближаясь к типу *RS*.

Кривая *IV* на рис. 145 показывает, каким образом отражается на термограмме другое важное событие в жизни насекомого — кладка яиц. Этот график был получен при 31,4° для бабочки-самки, весящей 0,069 *г*. Усилия, связанные с кладкой яиц, отражаются на термограмме пароксизмами *P* и *P'*. К концу опыта бабочкой было отложено 14 яиц.

В табл. 6. сведены количественные данные, полученные для *Galleria mellonella* на разных стадиях ее развития (Прат, 1954). Гусеницы дают

Таблица 6

Термогенез пчелиной моли (*Galleria mellonella* L.)

Стадия развития или пол	Вес, *г*	Температура, °С	Относительный термогенез, *кал/час/г*		Отношение *M/m*	Тип термогенеза
			минимальный (*m*)	максимальный (*M*)		
Гусеница, стадия 9 . . .	0,196	24,9	11	13	1,2	*W*
Гусеница перед окукливанием, стадия 9В	0,196	24,9	10	17	1,7	*W*
Куколка самца	0,095	24,9	3	5	1,7	*R*
» »	0,095	31,4	5	7	1,4	*R*
Куколка самки	0,129	24,9	3	4,5	1,5	*R*
» »	0,120	31,4	8	9	1,1	R
Вылупление имаго-самца	0,094	24,9	0,5	7	14	*V*
» »	0,095	31,4	0,1	10	100	*V*
Вылупление имаго-самки	0,129	24,9	2,3	11	5	*V*
» »	0,120	31,4	0,08	11	130	*V*
Бабочка-самец	0,060	24,9	3	25	8	*S*
»	0,074	24,9	2,7	11	4	*S*
»	0,075	31,4	6	12	2	*RS*
»	0,032	31,4	8	12	1,5	*RS*
Бабочка-самка	0,014	24,9	4	6	1,5	*S*
»	0,099	24,9	2	4	2	*S*
»	0,069	31,4	7	10	1,4	*W*
»	0,120	31,4	4	17	4	*S*
Бабочка-самка во время кладки яиц	0,060	31,4	7	18	2,5	*S*

графики типа *W*, с высоким средним термогенезом (от 10 до 17 *кал/час/г* при 24,9°) и незначительным расхождением между максимумами и минимумами (M/m = 1,2). Непосредственно перед окукливанием это расхождение увеличивается. Куколка, напротив, выделяет меньше тепла, чем гусеница,— от 3 до 5 *кал/час/г*, при довольно равномерном ходе кривой типа *R*. Мы уже видели, что в дальнейшем вылупление бабочки отражается на термограмме в форме значительных колебаний кривой тепловыделения, причем отношение M/m может в это время достигать 100—130. У взрослых особей термогенез приобретает сначала характер, соответствующий типу *S*, и основное его значение держится при 24,9° около

2—4 *кал/час/г*, а при 31,4° — около 4—8 *кал/час/г*. Самец может давать более высокие максимумы, чем самка, особенно перед спариванием: при 24,9° — 25 *кал/час/г*, причем отношение M/m может подниматься до 8. У самки максимумы совпадают с моментом кладки яиц и достигают 18 *кал/час/г*.

Температура окружающей среды оказывает большое влияние на термогенез *Galleria*, как и на термогенез всех пойкилотермных животных. При 31,4°, т. е. при температуре, близкой для этого вида к оптимуму, куколка самки дает тепловыделение, колеблющееся между 8 и 9 *кал/час/г*,

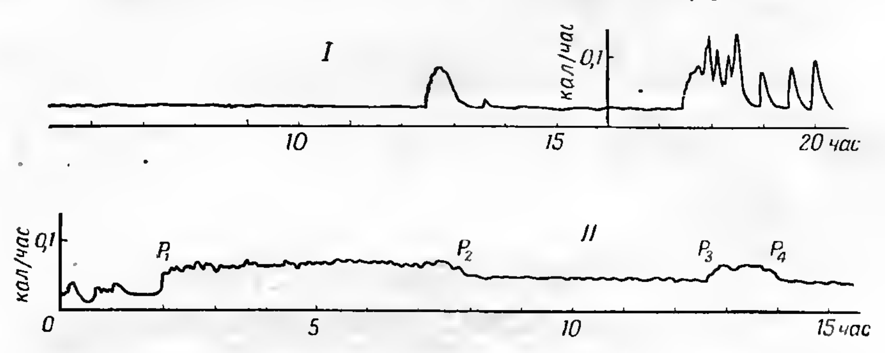


Рис. 146. Термограммы *Tineola bisselliella* (закрытая камера, 24,9°).
I — бабочка-самец весом 3 *мг*; *II* — бабочка-самка весом 3 *мг*; P_1P_2 и P_3P_4 — периоды яйцекладки (6 яиц). (Прат, 1954).

против 3—4,5 при 24,9°. У взрослого самца четко выражено влияние температуры на минимальное тепловыделение: при 31,4° оно достигает 6—8 *кал/час/г* против 2,7—3 при 24,9°. Наоборот, максимумы (в пределах наших опытов) представляются мало зависящими от внешней температуры, вероятно, потому, что при кризисах двигательного возбуждения внутренняя температура бабочки повышается. У самок же в противоположность самцам наружная температура оказывает сильное действие одновременно и на максимумы и на минимумы тепловыделения; при 31,4° максимумы изменяются в пределах от 10 до 18 *кал/час/г*, минимумы — от 4 до 7 *кал/час/г*. При 24,9° наблюдаются колебания максимумов в пределах от 4 до 6 *кал/час/г* и минимумов от 2 до 4 *кал/час/г*.

У других чешуекрылых (Lepidoptera) (*Malascoma*, *Diarsia*, *Tineola*) мы наблюдали подобные же явления. Мы будем говорить здесь только о *Tineola* — платяной моли, которая представляет для нас особый интерес ввиду ее маленьких размеров, а также в связи с причиняемым ею ущербом.

Термограмма *I* на рис. 146 получена при 24,9° для самца *T. bisselliella* весом 3 *мг*. Тепловыделение типа *R* сначала идет очень равномерно, но через 12 *час* возникает изолированный пароксизм типа *T*. Затем через 17 *час* наблюдается фаза двигательного возбуждения типа *S*, причем отношение M/m поднимается до 6. Абсолютные значения термогенеза низки: 0,02 *кал/час* в минимуме и 0,13 *кал/час* в максимуме. Но как относительные величины они довольно значительны и соответствуют 13 и 87 *кал/час* на 1 *г* веса насекомого. Такой высокий относительный термогенез находится в полном соответствии с тем, что мы знаем о высокой активности обмена веществ у мелких животных. Возможно, что возросшее к концу опыта двигательное возбуждение насекомого было вызвано накоплением в камере углекислого газа, выделившегося в процессе его дыхания, поскольку опыт проводился в закрытой камере и без щелочи. В связи с ма-

ленькими размерами объекта это накопление было слишком незначительным, чтобы повлечь за собой асфиксию, но оно было достаточно велико для того, чтобы вызвать у объекта реакцию возбуждения, поскольку насекомые вообще очень чувствительны к концентрации углекислого газа.

График *II* рис. 146 получен для самки *T. bisselliella* весом 3 *мг*. Длительные пароксизмы P_1P_2 и P_3P_4 соответствуют усилиям, затраченным самкой на яйцекладку (в процессе опыта ею было отложено шесть яиц). Во время этих пароксизмов относительное тепловыделение достигает 20 *кал/час/г*, тогда как в промежуточных фазах, в состоянии покоя, оно не поднимается выше 8 *кал/час/г*.

VII. ТЕРМОГРАММЫ ДВУКРЫЛЫХ (DIPTERA)

Мы записали на термограммах тепловыделение многих двукрылых из родов *Musca*, *Cynomia*, *Tipula* и *Drosophila*. На рис. 147 (*I* и *II*)

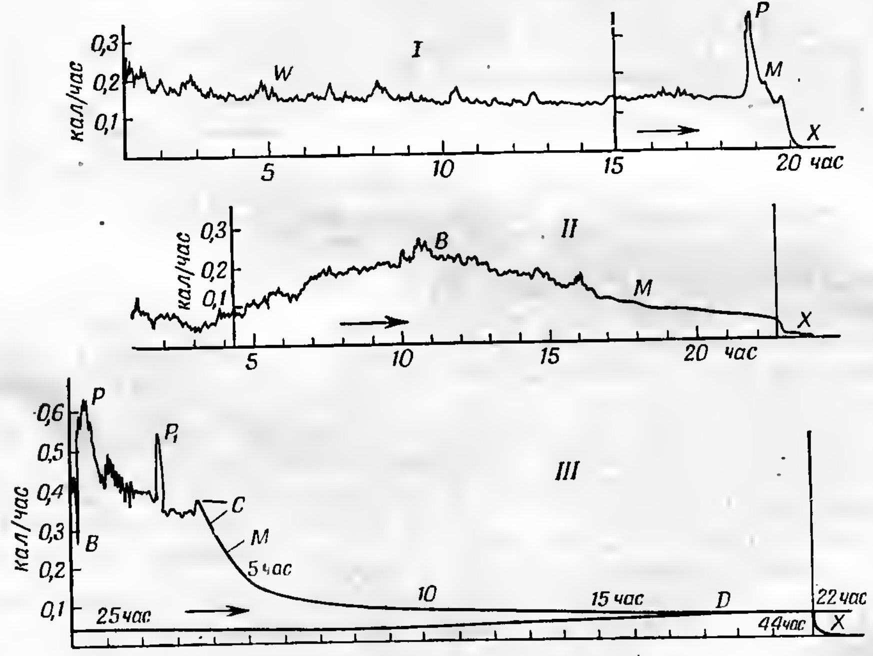


Рис. 147. Термограммы *Muscidae* (закрытая камера, 31,4°).

I, *II* — два экземпляра *Musca domestica* весом 14 и 13 *мг*; *III* — *Cynomyia cadaverina* весом 28 *мг*; *M* — смерть; *P* — пароксизмы; *X* — возвращение к экспериментальному нулю.

представлены термограммы двух особей комнатной мухи одинакового веса и сходных по экстерьеру, но по характеру тепловыделения оказавшихся весьма различными. Первая из них дала сначала довольно однообразный график типа *W*, медленно снижавшийся до 18-го часа. Минимумы тепловыделения составляли соответственно 0,18 *кал/час* в первый час опыта против 0,12 *кал/час* на 14-м часу и 0,24 *кал/час* в первый час против 0,16 *кал/час* на 17-й час. Затем на 17-м часу насекомое внезапно дало пароксизм (*P*), достигающий 0,33 *кал/час*, т. е. в относительном выражении 23 *кал/час/г*. После этого наступила смерть (*M*).

Совсем другой характер имеет график *II*. Муха дала неправильный термогенез типа *W*, медленно возраставший с 1-го до 11-го часа и до-

стигший за это время максимума (B), равного 0,27 *кал/час*, т. е. 20 *кал/час/г*. Затем в период от 11-го до 17-го часа термогенез снижался. После наступления смерти (M) насекомое дало остаточный медленно снижающийся термогенез.

Термограмма III получена для крупной мухи *Cynomia cadaverina* весом 0,028 *г*. Она с самого начала дала пароксизм P величиной 0,62 *кал/час*, т. е. 22 *кал/час/г*. Затем произошло снижение тепловыделения, прерванное одним дополнительным пароксизмом P_1, и на пятом часу опыта наступила смерть (M). Поскольку опыт проводился в замкнутой камере, мы имеем здесь случай асфиксии, аналогичной тем, которые были описаны в разд. V. Поскольку животное *III* имело большие размеры, чем те насекомые, для которых были получены графики *I* и *II*, оно выделяло и большее количество углекислоты, а поэтому скорее подверглось интоксикации. После смерти насекомого запись продолжалась в течение 45 *час*, что дало возможность сделать интересные наблюдения над посмертным термогенезом (см. разд. III). С 6-го по 30-й час термогенез медленно снижался, но не прекращался окончательно. Затем с 30-го по 45-й час он стал медленно возрастать и достиг в конечном счете 0,05 *кал/час*, т. е. 1,8 *кал/час/г*. По-видимому, в первой фазе — с 6-го по 30-й час — наблюдавшееся тепловыделение было главным образом следствием собственного термогенеза тканей трупа (чем можно было бы объяснить снижение этого тепловыделения), тогда как во второй фазе — с 30-го по 45-й час— оно было по преимуществу результатом бактериальных процессов, чем и объясняется его прогрессирующий характер. Действительно, при температуре 31,4° по истечении 40 *час* после смерти насекомого процессы распада зашли уже довольно далеко. Здесь перед нами пример графика, дающего возможность отличить тепловыделение, вызванное подлинным термогенезом после смерти, от тепловыделения, которое должно быть отнесено за счет деятельности гнилостных бактерий.

Род Drosophila представляет особый интерес ввиду небольших размеров его представителей. Вместе с тем на этом материале имеется возможность испытать ту исключительную чувствительность, до которой доведены микрокалориметры Тиана — Кальве, снабженные последними усовершенствованиями. График *I* на рис. 148 был получен при 24,9° в закрытой камере с сухой атмосферой для одной только особи — самки *D. melanogaster* весом 1 *мг*. Здесь мы видим, что во время пароксизмов насекомое дает тепловыделение, равное 0,03 *кал/час* — величина очень маленькая в абсолютных цифрах, но весьма значительная в цифрах относительных, поскольку она соответствует 25 *кал/час/г*. Мы уже встречались с такой цифрой у самцов Tineola, находившихся в состоянии пароксизма. Близкие к этим значения мы установили и для других, более крупных двукрылых (*Musca*, *Cynomia*.) Правда, в последнем случае насекомые были способны поддерживать такое тепловыделение в течение гораздо менее длительных сроков.

В интервалах от одного до полутора часов наблюдается резкое падение тепловыделения, придающее графику в целом форму *V*. Такие снижения, которые могут достигать отрицательных значений, вероятно, связаны с явлениями испарения, поскольку опыт проводился здесь в атмосфере, не насыщенной парами воды (см. разд. V). Начиная с 5-го часа перепады тепловыделения учащаются, повторяясь каждые полчаса, и с наступлением 7-го часа насекомое погибает, но не от асфиксии, поскольку объем камеры по сравнению с размерами насекомого весьма значителен, а от истощения.

Хотя небольшие размеры дрозофил затрудняют измерение термогенеза отдельных особей, они вместе с тем открывают интересные возможности изучения характера тепловыделения у целых групп животных.

График *II* на рис. 148 получен при 24,9° в замкнутой камере с сухой атмосферой для пяти особей — самок *D. melanogaster* с общим весом 6 *мг*. Относительные максимумы здесь несколько ниже, чем в предыдущем случае: 17 *кал/час/г*. Минимумы более часты и выражены менее резко — они не достигают отрицательных значений. Однако их повторяемость показывает, что животные в известной мере синхронизируют свою жизнедеятельность: они одновременно вступают в состояние покоя и снова коллективно

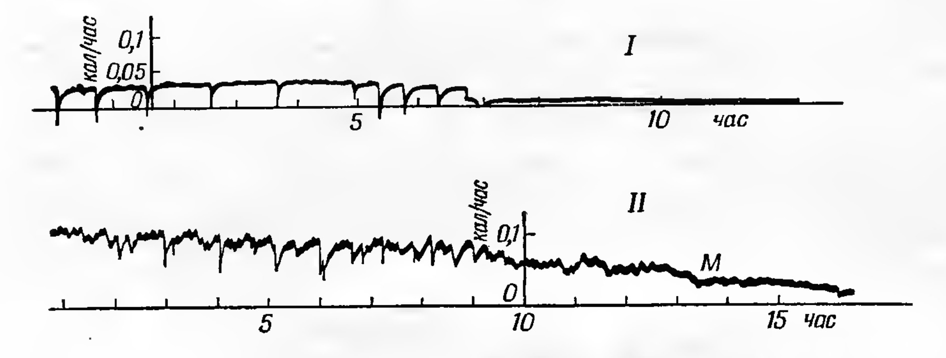


Рис. 148. Термограммы *Drosophila melanogaster* (24,9°, закрытая камера, сухая атмосфера).

I —одна особь, самка весом 1 *мг*; *II*—пять особей, самки общим весом 6 *мг*; *M*—смерть животных (одна из особей осталась живой).

переходят к состоянию двигательного возбуждения или к выделению жидкостей, следствием чего и является возникновение графика типа *VW*. В точке *M* кривой четыре дрозофилы оказались мертвыми, и остальную часть графика дала лишь последняя из них, оставшаяся в живых, хотя, впрочем, и этот экземпляр к концу опыта был уже истощен и малоактивен.

При помещении насекомых в атмосферу, насыщенную влагой, график уже не дает отрицательных значений, чем подтверждается гипотеза, что такие снижения тепловыделения являются следствием испарения.

VIII. ТЕРМОГРАММЫ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (COLEOPTERA)

Рис. 149 дает возможность сравнить между собой четыре очень различные термограммы, относящиеся к разным жесткокрылым. График *I*, полученный при 31,4° для *Cicindela sexguttata* весом 0 073 *г*, в течение 16 *час* сохраняет большую равномерность и может быть отнесен к типу *SN*. Минимум тепловыделения здесь 0,7 *кал/час/г*, максимум—1,4 *кал/час/г*. Десятиминутный период волнообразных колебаний в фазах *N* носит довольно правильный характер, а средняя амплитуда этих колебаний равна в абсолютных цифрах приблизительно 0,01 *кал/час*, т. е. в относительном выражении составляет 20% среднего тепловыделения. На 17-й час опыта, в точке B_1, животное начинает приходить в двигательное возбуждение, давая пароксизмы типа *S*, отделенные друг от друга интервалами в среднем по 20 минут, что сопровождается исчезновением промежуточных

периодов покоя *N*. Поскольку камера закрытая, возбуждение животного связано здесь, по-видимому, с наступлением реакций на состояние асфиксии, с которыми мы уже познакомились в разд. IV. На этой стадии они еще не имеют серьезных последствий: к концу опыта, т. е. через 21 час заключения в камере, насекомое еще полностью сохраняет свою жизнеспособность.

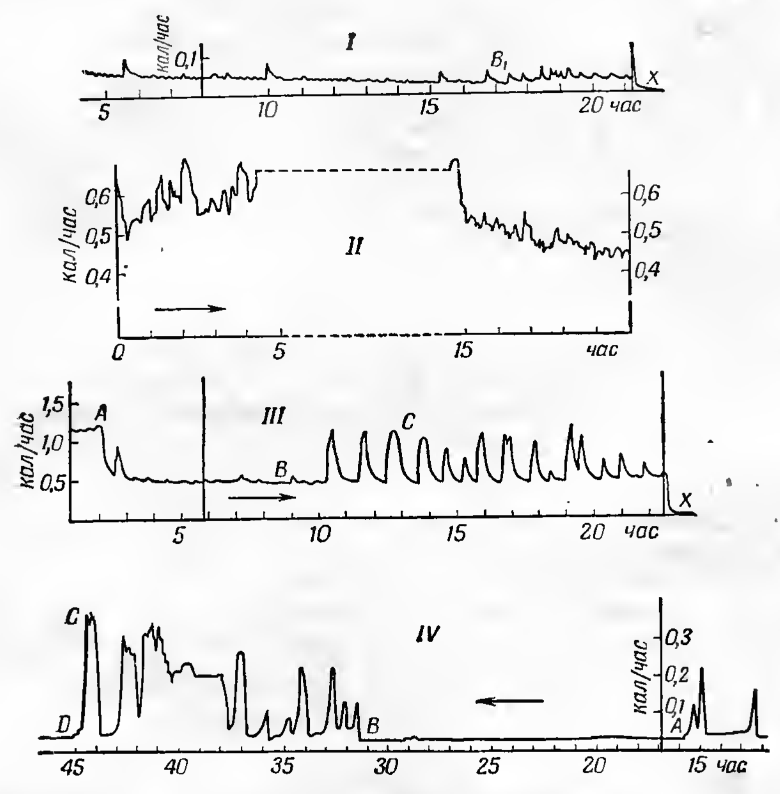


Рис. 149. Термограммы жесткокрылых.

I — *Cicindela sexguttata* весом 0,073 *г* (31,4°, закрытая камера); B_1 — начало асфиксии; *II* — *Phyllophaga anxia* Lec. весом 0,527 *г* (открытая камера); *III* — личинка Carabidae весом 0,107 *г* (31,4°, закрытая камера); *IV* — зрослая особь *Galerita jana* (Carabidae) весом 0,088 *г* (32,1°, открытая камера; запись следует читать справа налево).

Примечание. Когда мы говорим об «открытой камере», то при этом всегда подразумевается, что камера закрыта ватной пробкой, обеспечивающей теплоизоляцию (см. прибор *б* на рис. 114).

График *II* получен при 31,4° в открытой камере для представителя Melonthinae — *Phyllophaga anxia* Lec. весом 0,527 *г*. Опыт продолжался 20 часов, но в целях уменьшения размеров графика здесь приведены данные только для шести первых и шести последних часов. Кривая имеет неправильный характер: в первой половине опыта она поднимается с 0,9 и 1,1 до 1,3 и 1,5 *кал/час/г*, а затем во второй половине снижается, падая на 20-м часу опыта до 0,8 *кал/час/г*. Из графиков *I* и *II* становится очевидной резкая разница в характере тепловыделения у пилильщика *Phyllophaga* — медлительного и ленивого животного с его неправильной, как бы нерешительной термограммой, и у такого проворного и сильного насекомого, как жук-скакун *Cicindela* (график *I*), вся кривая тепло-

выделения которого целиком состоит из контрастирующих друг с другом четких пароксизмов и очень устойчивых периодов покоя с небольшими правильными волнообразными подъемами.

График *III* на рис. 149 получен в закрытой камере при 31,4° для личинки жужелицы (Carabidae), весящей 0,107 *г*. После начального пароксизма двигательного возбуждения (*A*) животное дает между 3-м и 10-м часом довольно правильный термогенез в пределах от 4,5 до 5 *кал/час/г*. Затем между 10-м и 23-м часом наступает фаза правильных колебаний тепловыделения с пароксизмами, которые достигают 12 *кал/час/г* и отделены друг от друга примерно часовыми промежутками. Возникающая при этом кривая, похожая по форме на зубцы пилы, может быть отнесена к типу *S*. Она очень напоминает некоторые записи тепловыделения у представителей *Melanoplus* (см. рис. 137, *II*).

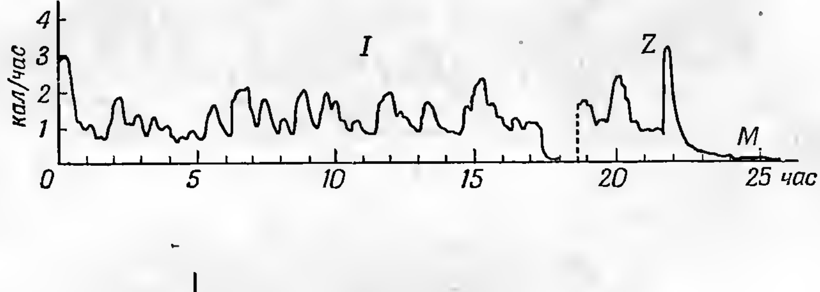
Наконец, график *IV* на рис. 149 получен при 32,1° для взрослой жужелицы *Galerita jana* (Carabidae) весом 0,088 *г*. Мы видим, что здесь повторяются, хотя и с меньшей регулярностью, некоторые характерные черты кривых *I* и *II*. Особенно обращает на себя внимание длительный период полного покоя, наступающий с 16-го и по 31-й час между точками *A* и *B*, когда термогенез приобретает совершенно равномерный характер и опускается до очень низкого уровня: 0,34 *кал/час/г*. Именно таким образом некоторые насекомые, особенно из жесткокрылых и сетчатокрылых, способны «притворяться мертвыми», снижая до ничтожного уровня свой обмен веществ, т. е. свои энергетические затраты, потребление кислорода и выделение углекислого газа. С такого рода явлениями мы уже встречались на примере Blattidae. На 31-м часу опыта насекомое просыпается и снова начинает давать пароксизмы (*C*) типа *S* или *T*, доходящие до 4 *кал/час/г*. По истечении 47-го часа (к концу опыта) оно еще полностью сохраняет свою жизнеспособность. Заслуживает внимания значительное расхождение между пароксизмами *C* и тепловыделением при возвращении к состоянию покоя *D*. Отношение *M/m* достигает здесь величины, равной 8. Термогенетическая эластичность у Carabidae является, таким образом, величиной того же порядка, что и у Blattidae.

IX. ВЛИЯНИЕ, ОКАЗЫВАЕМОЕ НА ТЕРМОГЕНЕЗ НАСЕКОМЫХ ИНТОКСИКАЦИЕЙ

Одной из наиболее интересных сторон применения микрокалориметрических исследований к биологии, безусловно, будет изучение характера действия инсектицидов и контроль их эффективности.

На рис. 150 представлены две термограммы, полученные при 26,5° для самок *Periplaneta americana*. Пользуясь специальным приспособлением (см. рис. 114, *а*), на животное выливают 1 *мл* этилового спирта крепостью 90°. В первом случае спирт выливался через 22 *час* после начала опыта (термограмма *I*), во втором — через 27 *час* (термограмма *II*). Действие спирта вызывает у насекомых состояние интенсивного двигательного возбуждения, выражающегося пароксизмом термогенеза *Z*, который на графике *I* достигает 2,6 *кал/час/г*, а на графике *II* — 3,5 *кал/час/г*. На третьей записи, здесь не приведенной, тепловыделение достигло 4,9 *кал/час/г*. Этот пароксизм значительно превышает нормальные максимумы, которые на графиках *I* и *II* равны всего 2,3 и 2,5 *кал/час/г*. Отношение *M/m* достигает во время таких пароксизмов величины 3,7 при нормальной его величине, равной 2,6.

После максимума Z термогенез быстро снижается. На графике I смерть наступает по истечении 2 *час*, на графике II — по истечении 8 *час*: индивидуальные различия устойчивости всегда очень велики. На термограмме II видно, что отравленное животное еще в течение 6 *час* после последнего пароксизма поддерживает свой термогенез (B) на уровне нормального минимума, равного 1,1 *кал/час/г*. Но теперь тепловыделение не дает максимумов, поскольку животное становится неподвижным. После смерти (M) тепловыделение насекомого доходит до нуля (C). Термогенез, который мы наблюдали после смерти от асфиксии, здесь отсутствует.



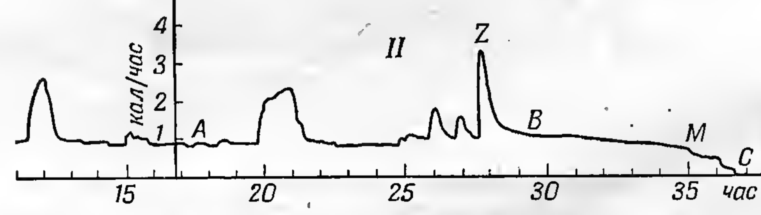


Рис. 150. Термограммы самок Periplaneta americana, отражающие влияние на термогенез массивных интоксикаций. (Температура 26,5°.)

I — особь весом 1,142 *г*; II — особь весом 0,892 *г*; в момент, соответствующий точке Z, на животное вылит 1 *мл* 90-градусного спирта; M — смерть; C — проверка экспериментального нуля.

Вышеприведенные примеры — это примеры массивных интоксикаций. Микрокалориметрия дает также возможность проследить, что происходит с тепловыделением и в случае умеренных интоксикаций. Для этой цели мы использовали прибор, изображенный на рис. 133. Яд может быть введен в жидком состоянии через трубку; пользуясь мешалкой, можно определить здесь степень нечувствительности животного.

В опыте, представленном на рис. 151, взрослый самец *Periplaneta americana* весом 1,171 *г* выдерживался в камере при 32,1°. В точке A, на нисходящей части кривой, следующей за пароксизмом, была приведена в движение мешалка. Реакция животного отражается на термограмме в форме нового пароксизма AB, более резкого и быстрого, чем предыдущие, причем этот пароксизм достигает 3,5 *кал/час*. Затем через 1 *час 40 мин*, в тот момент когда насекомое пришло в спокойное состояние, на него был вылит 1 *мл* дистиллированной воды. Животное тотчас же реагировало на это воздействие новым пароксизмом CD, достигающим 3,7 *кал/час*, или 3,15 *кал/час/г*. После этого животное было на 15 *час* предоставлено самому себе.

На 22-м часу после начала опыта, в тот момент когда термогенез достигает в точке E вершины одного из пароксизмов, приводится в движение мешалка. Насекомое снова отвечает на это раздражение резким

усилением термогенеза, который опять достигает 3,7 *кал/час*, т. е. величины, на 0,7 и 0,5 *кал/час* превышающей два предыдущих максимума.

На 27-м часу опыта на животное выливают 1 *мл* воды, содержащей 10% спирта. Начиная с этого момента (*G*), термогенез подвергается глубоким изменениям. Вместо довольно правильных пароксизмов, следовавших один за другим в предшествующий период, теперь между 23-м и 26-м часом отмечаются неправильные колебания термограммы с двухвершинным, очень резким пароксизмом *K*, который достигает 4,3 *кал/час*

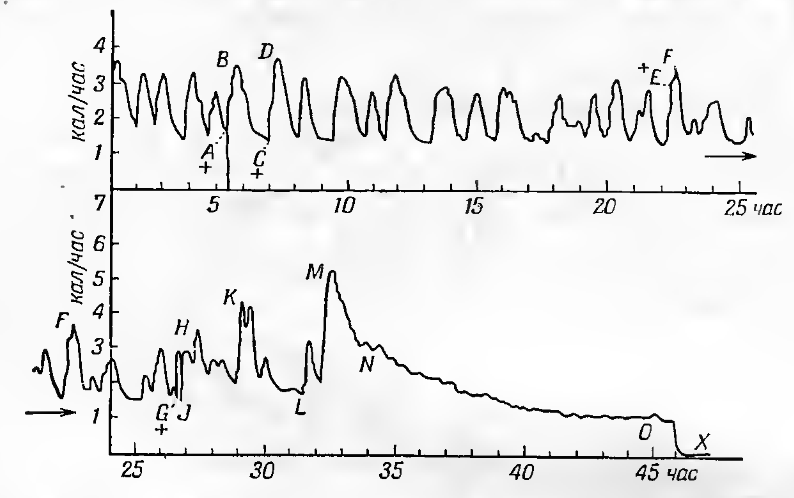


Рис. 151. Влияние механических раздражений и умеренных интоксикаций на Periplaneta americana (см. прибор, изображенный на рис. 133).

Взрослый самец весом 1,171 *г* (32,1°); продолжительность опыта 46 *час*. В точках *A* и *E* была приведена в движение мешалка; в точке *C* в камеру введен 1 *мл* воды, а в точке *G* — 1 *мл* воды, содержащей 10% спирта. Крестиками (*A*, *C*, *E*, *G*) обозначены моменты экспериментального вмешательства.

и за которым следует двухчасовая депрессия. Наконец, через 5 *час* после введения в камеру спирта начинается последний подъем на участке кривой *LM*, где тепловыделение достигает 5 *кал/час*, т. е. 4,25 *кал/час/г* — цифра, с которой мы раньше еще ни разу не встречались. После этого токсического пароксизма на участке графика *MNP* наблюдается ступенчатое снижение, доходящее до очень низкого уровня — 1 *кал/час*. Это величина более низкая, чем все предшествующие минимумы. В конце опыта, через 46 часов после его начала и через 20 часов после введения спирта, насекомое все еще живо, но находится в неподвижном, «мертвецки-пьяном» состоянии. Оно нечувствительно ни к каким механическим раздражениям и просыпается только через много часов.

Пароксизмы этого типа (*LMN* на рис. 151) мы будем называть пароксизмами истощения. Их можно добиваться не только путем применения ядов, но и с помощью не имеющих токсического характера повторных раздражений органов чувств.

X. ВЛИЯНИЕ ОБОНЯТЕЛЬНЫХ РАЗДРАЖЕНИЙ

Для *Periplaneta americana* мы установили, что 35—50% взрослых самцов чувствительны к парам этилового спирта, тогда как другие особи

(остальные самцы, самки и нимфы) мало или совсем нечувствительны к ним (Прат, 1956). Особи первой категории при повторном введении в камеру паров спирта через интервал в несколько часов дают повышение реакций тепловыделения (прогрессирующая сенсибилизация). Рис. 152, *I*,

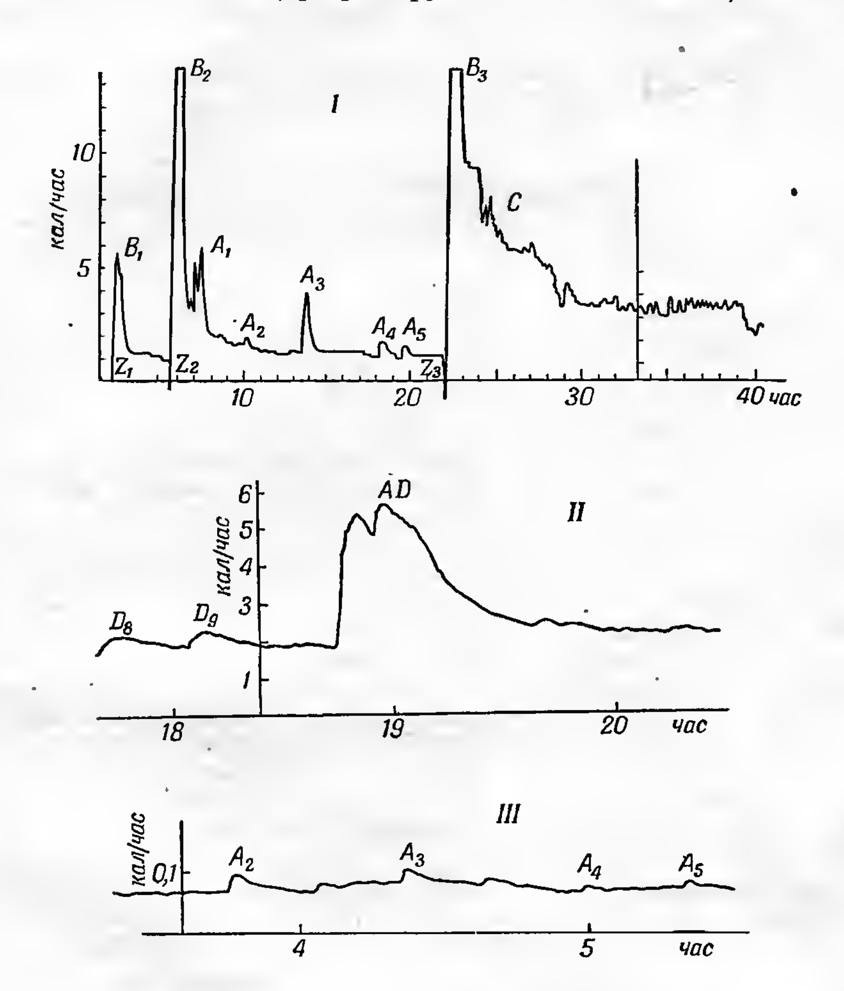


Рис. 152. Термограммы Periplaneta americana при 31,5°.

I — взрослый самец весом 0,830 *г*. В точках Z_1, Z_2 и Z_3 в камеру вводились пары этилового спирта, вызывающие пароксизмы все возрастающей амплитуды: B_1, B_2, B_3. Последний из них (B_3) является пароксизмом истощения; *II* — декапитированное туловище взрослого самца, весящее 1,029 *г*. *AD* — спонтанный пароксизм, возникший через 19 *час* после декапитации; *III* — отделенная голова весом 0,045 *г*. A_2, A_3, A_4, A_5 — спонтанные пароксизмы, появляющиеся на 4, 5 и 6-м часу после резекции. Термограммы *II* и *III* были получены при помощи «фотопена», снабженного усилителем, с ускоренным развертыванием бумажной ленты. Сравнить с термограммой *I*, полученной тоже при помощи «фотопена», но без усилителя и с медленным развертыванием бумаги.

показывает, что первая реакция (B_1) представляет собой простой пароксизм, который лишь немногим превышает обычные спонтанные пароксизмы и длится около часа. Тремя часами позже, при втором введении паров спирта, в точке Z_2 возникает сложный пароксизм B_2, превышающий

13 *кал/час* и продолжающийся два часа. Наконец, 16-ю часами позже третье такое же раздражение (точка Z_3) вызывает появление пароксизма истощения B_3, превышающего 13 *кал/час* и длящегося более 20 *час* уже без возвращения к режиму экономии. На этот пароксизм затрачивается 6% всего энергетического потенциала, свойственного телу животного (Прат, 1956).

Аналогичные реакции можно наблюдать у части самцов в ответ на запах, издаваемый самками (Прат, 1956).

XI. ТЕРМОГЕНЕЗ ДЕКАПИТИРОВАННЫХ НАСЕКОМЫХ И ИЗОЛИРОВАННЫХ ЧАСТЕЙ ИХ ТЕЛА (ГОЛОВЫ, ГРУДИ, БРЮШКА)

Некоторые насекомые отличаются очень большой жизнеспособностью и подолгу остаются живыми после повреждений и увечий. В условиях влажной атмосферы декапитированное туловище *Periplaneta americana* может жить 8 дней, отрезанная голова — 24 часа, изолированные грудь и брюшко — в течение многих дней (Прат, 1956).

На рис. 152, *II* представлен спонтанный пароксизм *AD*, возникший в процессе выделения тепла декапитированным туловищем *Periplaneta americana* через 12 часов после отделения головы. Кривая *III* на рис. 152 показывает термогенез отрезанной головы в период между 4-м и 6-м часом после резекции. Для получения этих двух последних записей мы использовали «фотопен», снабженный ламповым усилителем, повышающим чувствительность прибора, т. е. быстроту его движения и точность, с которой он следует за смещениями гальванометрического зайчика. Сравнивая эти термограммы с предыдущими, мы видим, что здесь график образован изогнутыми линиями, аналогичными тем, которые получаются с помощью фотографического регистрирующего прибора (рис. 145—148), а не отрезками прямых, которые дает «фотопен» без усилителя (рис. 150, 151 и 152, *I*). В то же время, чтобы лучше выявить быстрые изменения тепловыделения, мы ускорили развертывание бумаги (100 *мм* вместо 12 *мм* в час).

В разных частях тела животного относительный термогенез различен. В трех фрагментах, на которые было разрезано тело самца *Periplaneta americana*, мы наблюдали при 34,5° следующие величины тепловыделения:

Части тела	Вес, *г*	Тепловыделение, *кал/час/г*		*M/m*
		режим экономии (*m*)	режим активного состояния (*M*)	
Голова	0,065	0,6	2,2	4
Грудь	0,757	0,6	6	10
Брюшко	0,330	1,2	2,4	2

Еще лучше, чем у насекомых, поддаются изучению градиенты термогенеза по длине тела у других беспозвоночных, особенно у многоножек и червей.

XII. ТЕРМОГРАММЫ МНОГОНОЖЕК (MYRIAPODA) И РАКООБРАЗНЫХ (CRUSTACEA)

На рис. 153 представлена запись тепловыделения многоножки костянки *Lithobius* (Myriapoda chilopoda) весом 0,125 *г*, которая была помещена в калориметрическую камеру на срок свыше 4 суток (99 *час*) и в конце своего пребывания в ней была еще вполне жизнеспособна. Опыт был поставлен с помощью прибора, изображенного на рис. 123 и дающего возможность направить в камеру пучок света для изучения реакций животного на освещение.

В течение первых 23 *час* многоножка дает кривую *AB* типа *RS*, аналогичную тем кривым, с которыми нам приходилось иметь дело при записи тепловыделения различных насекомых. Здесь налицо 14 пароксизмов,

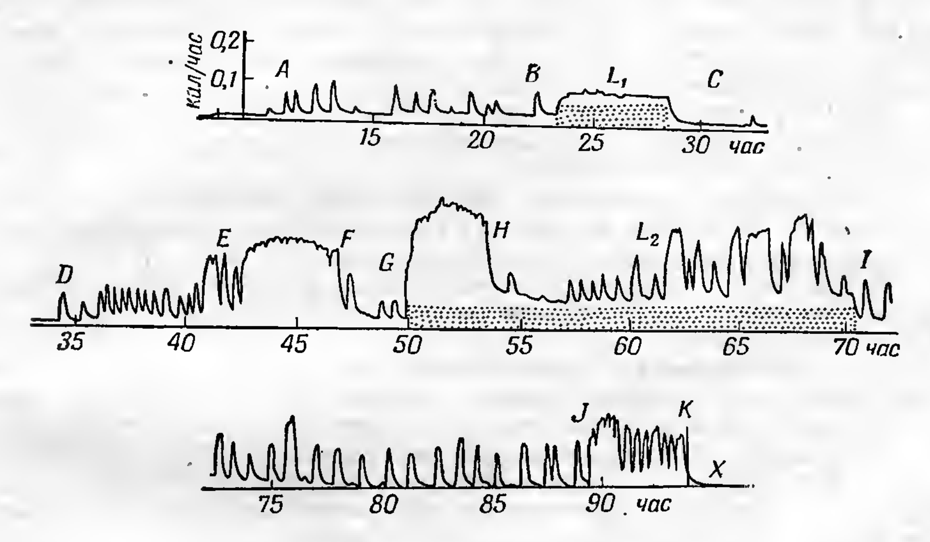


Рис. 153. Термограмма *Lithobius* (Myriapoda Chilopoda) весом 0,125 *г*, полученная при 24,5° при помощи прибора, изображенного на рис. 123; продолжительность опыта 99 часов.

Пунктиром изображены периоды, в течение которых камера была освещена пучком света (L_1, L_2).

максимальный из которых соответствует 0,8 *кал/час/г*. Эти пароксизмы разделены минимумами величиной около 0,16 *кал/час/г*. Отношение M/m здесь меняется от 5 до 4. На 23-м часу (*B*) в камеру был направлен пучок света. Тепло, привнесенное самим пучком, показано на графике заштрихованным участком; его нужно вычесть из общего количества выделившегося тепла, чтобы определить собственный термогенез животного. Из термограммы видно, что действие освещения привело к почти полному снятию пароксизмов, которые имели место до этого, и на участке L_1 график приобрел весьма правильный характер. На 28-м часу, в момент, соответствующий на графике точке *C*, свет был выключен, после чего животное оставалось спокойным, как бы спящим, а его термогенез — низким (0,1 *кал/час/г*). Через четыре часа животное проснулось и дало максимум, пока еще небольшой (0,33 *кал/час/г*). Начиная с 35-го часа снова появляются многочисленные максимумы; сначала на участке *DE* — это максимумы типа *S*, причем они более сближены между собой, чем

в начале опыта; за 8-часовой промежуток времени наблюдается 16 максимумов, достигающих сначала 0,8, а затем 1,4 *кал/час/г*. На 43-м часу животное вступает в фазу теплового пароксизма *EF*, выделяя 2 *кал/час/г*. На этом уровне тепловыделение держится почти без перепадов в течение четырех часов. На 47-м часу термогенез возвращается к нормальному режиму *S*. С наступлением 50-го часа животное было снова подвергнуто воздействию света. На этот раз оно реагирует на это воздействие второй фазой пароксизма (*GH*), которая продолжается 3 часа, причем тепловыделение доходит до 2,2 *кал/час/г*. В дальнейшем, хотя камера продолжает оставаться освещенной еще в течение 20 *час*, режим тепловыделения снова возвращается к типу *S* или *T*. После того как на 70-м часу свет был выключен, этот режим подвергся лишь незначительным изменениям: сначала на протяжении 20 *час* возникло 20 максимумов типа *S*, а начиная с 90-го часа имел место пароксизм, державшийся два часа, за которым последовали два максимума, отделенные друг от друга получасовым интервалом. Когда через 99 *час* опыт был прекращен, многоножка оказалась живой и в нормальном состоянии.

На основании этой записи, одной из наиболее продолжительных среди тех записей, которые были получены нами для животных вообще, мы можем сделать некоторые выводы.

1. Нормальный термогенез *Lithobius* носит тот же характер, что и термогенез различных насекомых, в частности прямокрылых, сетчатокрылых и жесткокрылых.

2. Минимумы у *Lithobius* ниже, чем у насекомых: от 0,1 до 0,2 *кал/час/г*.

3. Максимумы у него тоже ниже: в норме они достигают 0,8 *кал/час/г*, а при самых высоких пароксизмах — 2,2 *кал/час/г*.

4. Вышеприведенные цифры свидетельствуют о том, что отношение *M/m* достигает у *Lithobius* весьма высоких значений, которые могут превосходить 10 — коэффициент, редко реализуемый насекомыми. Это означает, что многоножка способна жить в спокойном состоянии, следуя режиму строжайшей экономии и вместе с тем сохраняя способность внезапно переходить к довольно интенсивному — хотя и менее интенсивному, чем у насекомых,— расходованию энергии. Этим объясняется, в частности, и то, что она так легко выносит продолжительное — свыше 4 дней — пребывание в калориметрической камере, не получая ни жидкой, ни твердой пищи.

5. *Lithobius* способен давать тепловые пароксизмы порядка 2 *кал/час/г* в течение периодов продолжительностью до 5 час; записи этих пароксизмов напоминают те кривые, которые получаются при регистрации «физиологических тетанусов».

6. Свет может вызывать у животного две противоположные реакции: оно или переходит в состояние полного покоя, или реагирует на воздействие светом, вступая в фазу пароксизма.

На рис. 154, *I* представлена термограмма многоножки кивсяка (Julus — Myriapoda Chilognatha). Бросается в глаза, что на этой термограмме гораздо меньше неровностей и перепадов, чем на кривой тепловыделения многоножки *Lithobius*. Это термограмма типа *RW*, приближающаяся к термограммам мягких личинок насекомых. В относительных величинах тепловыделение этого животного низко: 0,5 *кал/час/г*. Поскольку минимум здесь, наоборот, довольно высок (0,25 *кал/час/г*), постольку отношение *M/m* доходит в данном случае только до 2, т. е. до очень незначительной величины. Кивсяк, действительно, представляет собой гораздо менее активное животное, чем *Lithobius*, и это ясно отра-

жается на их термограммах. Можно, наконец, отметить, что в течение длительных периодов кивсяки могут находиться в состоянии полного покоя, причем тепловыделение сохраняется у них почти на постоянном уровне. В эти периоды животное свертывается спиралью и живет в условиях режима, дающего ему возможность экономить свои энергетические ресурсы.

Кривая *II* на рис. 154 характеризует термогенез мокрицы *Porcellio scaber* (Crustacea Isopoda). Как видно из графика, термогенез этого животного более или менее напоминает термогенез кивсяка. Однако здесь налицо временные перепады тепловыделения типа *V*, которые отсутствовали

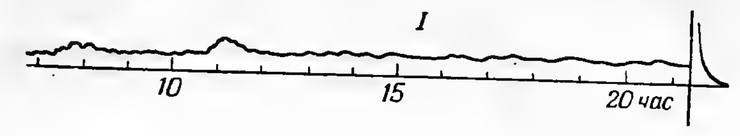




Рис. 154. Термограмма многоножки кивсяка (*Myriapoda Chilognatha*), весом 0,107 *г* (31,4°) (кривая I); термограмма мокрицы *Porcellio scaber* (Crustacea Isopoda) весом 0,039 *г* (24,9°) (кривая II).

в предыдущем случае. Мокрица способна свертываться клубком и долго жить в состоянии покоя, причем выделение тепла, как и у кивсяка, поддерживается у нее в это время на одном и том же уровне. Мокрица — единственное ракообразное, термограмму которого нам до настоящего времени удалось записать. Интересно было бы установить существование известного родства между этим животным и многоножками из группы Chilognatha.

XIII. ТЕРМОГРАММЫ МОЛЛЮСКОВ

На рис. 155, *I* изображена запись тепловыделения улитки (*Helix* sp.), продолжавшаяся 47 *час*. График здесь неправильного типа *W*, напоми-

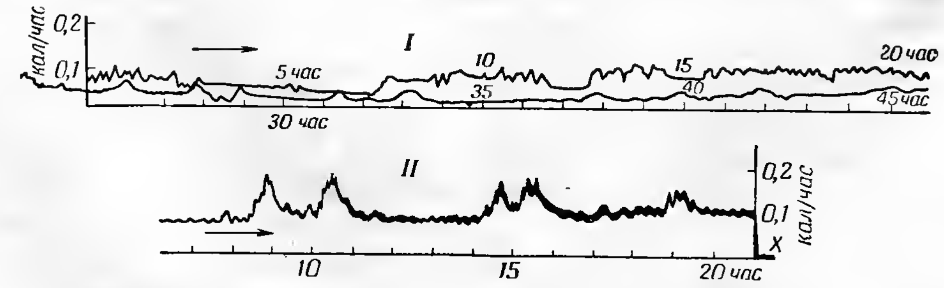


Рис. 155. Термограмма улитки (*Helix* sp.) весом 0,123 *г* (31,4°) (кривая I); — термограмма земляного червя (*Lumbricus sp.*) весом 0,151 *г* (24,9°) (кривая II).

нающий графики мягких личинок насекомых. Самые высокие максимумы на этом графике при 31,4° доходят в относительном выражении до 0,8 *кал/час/г*

при отношении M/m, равном около 1,7 (величина низкая, как обычно и бывает у животных, отличающихся малой активностью). Когда животное уходит в свою раковину, его термогенез становится однообразным и протекает на очень низком уровне (порядка 0,16 *кал/час/г*).

Аналогичные явления мы наблюдали и у других брюхоногих (Gastropoda), а именно у слизней. У пластинчатожаберных (Lamellibranchiata), которых мы изучали (*Ostrea*, *Venus*), термогенез был чрезвычайно слабым. Такой результат легко предвидеть, так как у моллюсков, неделями живущих в закрытой раковине, обмен веществ должен устанавливаться на очень низком уровне, ибо иначе им грозило бы истощение находящихся в их распоряжении запасов кислорода и накопление в раковине углекислого газа. Здесь мы встречаемся с физиологическим механизмом, близким к тому, которым располагают насекомые, «притворяющиеся мертвыми», и о котором уже говорилось выше.

XIV. ТЕРМОГРАММЫ ЧЕРВЕЙ. ИЗУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТОВ ТЕРМОГЕНЕЗА У ЖИВОТНЫХ

На рис. 155, *II* представлена термограмма, полученная для земляного червя (*Lumbricus*). Его график заметно отличается от графика улитки, как, впрочем, и других животных, которые были рассмотрены выше. Максимум тепловыделения при 24,9° достигает здесь 1,2 *кал/час/г*, а минимум— 0,6 *кал/час/г* при отношении M/m, равном 2.

Черви представляют удобный материал для изучения градиентов термогенеза животных. Опыты, проделанные в этом направлении, показали, что в некоторых случаях передние участки тела животного отличаются более высоким уровнем относительного тепловыделения. Однако следует указать здесь на один существенный фактор, который может внести путаницу в изучение термогенеза земляного червя, а именно на большую массу его кишечного содержимого по отношению к весу тела. В связи с этим для вычисления значений тепловыделения по отношению к действительному весу живых тканей земляных червей надо перед опытом выдерживать этих животных в условиях голодания. С другой стороны, в связи с самой природой их кишечного содержимого, состоящего из гумуса, явления гниения тотчас же после смерти животного получают здесь такой размах, как ни у одного другого животного, а это быстро приводит в свою очередь к весьма значительному тепловыделению.

На рис. 156 показаны полученные при 31,4° термограммы земляных червей, кишечник которых не был освобожден от его содержимого. График *I* — это график цельного червя. Вначале червь дает тепловыделение в пределах от 0,5 до 0,8 *кал/час/г*. На 10-м часу наступает смерть (*M*), и на протяжении 9 *час* термогенез, вызванный гниением (*P*), поднимается до 1,7 *кал/час/г*, т. е. он возрастает вдвое по сравнению с термогенезом живого животного.

График *II* получен для передней части червя. Пока эта часть остается живой, она дает тепловыделение от 0,2 до 0,3 *кал/час/г*. После смерти, которая наступает на 5-м часу опыта (*M*), возрастает тепловыделение, связанное с гниением (*P*): через 10 *час* оно достигает 4 *кал/час/г*, т. е. оказывается в 13—20 раз бо́льшим. Задняя часть того же червя (график *III*) дает сначала от 0,2 до 0,4 *кал/час*. На 10-м часу она отмирает, и за 8 *час* термогенез гниения (*P*) поднимается до 1,5 *кал/час/г*.

Эти примеры показывают, что у червей явления распада протекают быстрее и играют большую роль, чем в тех случаях, с которыми нам приходилось сталкиваться у насекомых. Это определяется более высоким содержанием воды в их тканях, а также характером содержимого кишечника этих животных.

Мы предполагаем распространить изучение термогенеза животных и на другие группы беспозвоночных. Однако при этом предстоит преодолеть одно препятствие, возникающее на пути исследования водных животных, как морских, так и пресноводных: в калориметрической камере

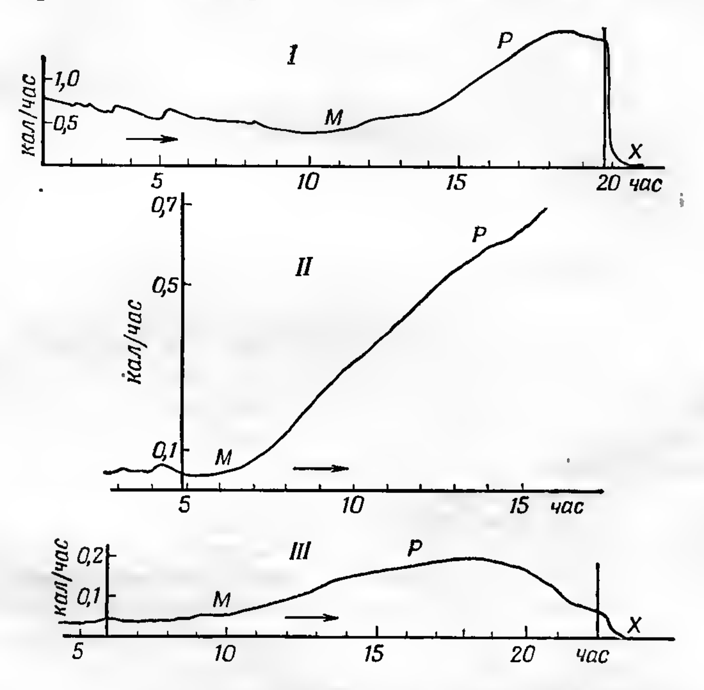


Рис. 156. Термограммы земляных червей при 31,4°.
I — червь целиком весом 0,93 *г*; *II* — передняя часть разрезанного червя весом 0,185 *г*; *III* — задняя его часть весом 0,128 *г*.

они быстро погибают от асфиксии. Часто они оказываются мертвыми еще до истечения первого часа опыта — срока, необходимого для достижения теплового равновесия, при котором только и можно начинать запись. Следовательно, для продления жизни таких животных надо поместить в калориметрическую камеру приборы для подведения газов, аналогичные тому, который изображен на рис. 124, с тем чтобы обогащать воду кислородом и освобождать от растворенной в ней углекислоты. А это, само собой разумеется, повлечет за собой помехи в ходе записей и приведет к возникновению сложных проблем, с которыми не приходится сталкиваться при изучении животных, дышащих воздухом.

ГЛАВА

IV

ПОЗВОНОЧНЫЕ

Микрокалориметры, которыми мы пользовались, позволяли экспериментировать только с животными маленьких размеров. Поэтому из млекопитающих мы могли изучать пока только одних мышат. Однако в настоящее время мы конструируем аппараты больших размеров, которые вскоре дадут возможность работать с более крупными животными. Но уже и те результаты, которые были получены на мышах, представляются в высшей степени поучительными. Мы выявили изменения, которым подвергается кривая термогенеза молодого гомеотермного (теплокровного) животного в течение первой недели после рождения, и показали, какие изменения происходят в его термограмме в зависимости от окружающей температуры и от содержания в атмосфере углекислого газа, а также под влиянием различных анестезирующих и токсических веществ. Сравнение термограмм гомеотермных и пойкилотермных животных приводит к интересным соображениям, касающимся тех физиологических механизмов, с помощью которых у представителей этих групп обеспечивается экономичное протекание жизненных процессов.

1. ТЕРМОГЕНЕЗ НОВОРОЖДЕННОГО МЫШОНКА

Поскольку размеры позвоночных в общем крупнее размеров беспозвоночных, постольку приходится сталкиваться с затруднениями при подыскании среди них таких животных, которые умещались бы в наших калориметрических камерах. Хотя мы и приняли решение сконструировать микрокалориметр крупных размеров, в который можно было бы поместить животное величиной с крысу или взрослую мышь, но выполнение этого проекта осложняется дороговизной такого прибора и его громоздкостью. Поэтому мы попытались еще до осуществления намеченного проекта в максимальной степени использовать имевшийся в нашем распоряжении прибор и подбирали животных, которые входили в наши камеры диаметром 18 *мм* и длиной от 80 до 120 *мм*. Среди млекопитающих мы нашли только одно животное, отвечающее этим условиям, которое можно было практически

использовать для наших целей,— это новорожденный мышонок (Прат, 1954). Мышата оказались первоклассным материалом для наблюдений, так как они, как показал опыт, способны в течение многих дней безболезненно переносить пребывание в калориметрической камере. Во всех этих опытах мы пользовались белыми мышами (*Mus musculus albinos*), разводимыми в наших лабораториях.

На рис. 157 изображены три термограммы, полученные соответственно для мышат двух-, четырех- и восьмидневного возраста; использование

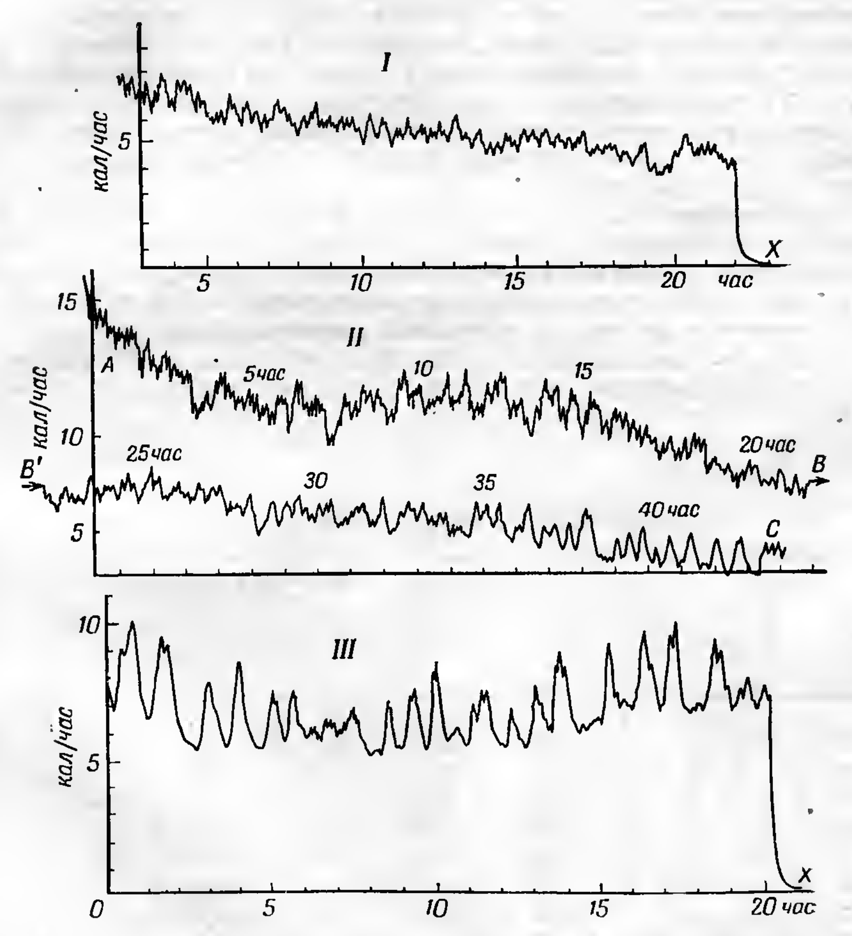


Рис. 157. Термограммы мышат, полученные при 24,9° в камере, закрытой ватной пробкой.

Возраст и вес объекта в момент начала опыта: *I* — 2 дня, 1,32 *г*; *II* — 4 дня, 1,52 *г*; *III* — 8 дней, 1,60 *г*. Во всех трех случаях животные сохранили к концу опыта полную жизнеспособность.

животных именно этих возрастов в качестве подопытного материала было принято как для первого, так и для дальнейших опытов. Опыты велись при температуре 24,9°, благоприятной для длительного поддержания жизни. Что касается дыхания, то соответствующий дыхательный режим обеспечивался применением прибора, схематически изображенного на рис. 114,*б*; животное помещалось в камеру, закрытую ватной пробкой, причем щелочь

в камеру не вводилась. В таких условиях животные обычно остаются живыми в течение многих дней. Запись, соответствующая графику *II*, продолжалась 48 *час*, и когда подопытный объект был извлечен из калориметра, он оказался еще вполне жизнеспособным, хотя за все это время не получал никакой пищи. Объекты, термограммы которых даны на графиках *I* и *III*, после опытов, продолжавшихся 22 и 20 *час*, тоже оказались живыми. Нисходящие участки кривых *X* служат для проверки экспериментального нуля. Из двух первых графиков видно, что термогенез очень молодого мышонка не держится на постоянном уровне. Так, на графике *II*, дойдя в начале опыта до средней величины 14 *кал/час*, он снижается через 45 *час* до 4 *кал/час*. Если учесть, что вес животного был равен 1,52 *г*, то относительное тепловыделение падает у него с 10 до 3 *кал/час/г*. Напротив, график *III* свидетельствует о том, что термогенез мышонка в возрасте 8 дней становится уже значительно более устойчивым: гомеотермность, еще несовершенная в момент рождения, постепенно достигает нормы в первую же неделю свободной жизни.

Следует также отметить, что старение мышонка влечет за собой изменение графика его тепловыделения. Вначале на графике *I* обнаруживаются короткие, тесно сближенные между собой колебания; амплитуда наибольших из них 1 *кал/час/г*, средняя продолжительность — 45 *мин*. По мере старения животного амплитуда колебаний увеличивается.

В табл. 7—9 сведены наблюдения над 38 мышатами в возрасте от рождения до 9 дней. Опыты проводились в пределах температур от 24,9 до 31,40°.

Таблица 7

Термогенез мышат в первые 36 *час* после рождения

Номер опыта	Возраст в начале опыта, *час*	Вес, *г*	Температура, °С	Начальный относительный термогенез, *кал/час/г*			*M/m*
				минимум (*m*)	максимум (*M*)	*M—m*	
1	2	1,32	24,9	3,8	4,9	1,1	1,29
2	12	1,58	24,9	1,9	2,5	0,6	1,31
3	12	1,37	26,5	6,7	7,9	1,2	1.18
4	12	1,59	26,5	6,5	6,9	0,4	1,06
5	24	1,19	26,5	3,3	4,2	0,9	1,27
6	24	1,33	26,5	6,2	6,5	0,3	1,05
7	24	1,50	26,5	4,2	4,7	0,5	1,12
8	24	1,85	26,5	5,5	6,2	0,7	1,13
9 [a]	24	1,49	31,4	4	6,6	2,6	1,65
10	24	1,53	31,4	6,5	7,3	0,8	1,11
11	24	1,55	31,4	5,1	5,8	0,7	1,13
12	24	1,65	31,4	4,2	4,9	0,7	1,16
13	24	1,85	31,4	4,8	5,4	0,6	1,11
14	24	1,86	31,4	4,8	5,5	0,7	1,12
15	36	1,44	26,5	2,8	3,2	0,4	1,12

[a] Животному была сделана инъекция α-нафтиламина.

Таблица 8

Термогенез мышат двухдневного возраста

Номер опыта	Вес, *г*	Температура, °C	Начальный относительный термогенез, *кал/час/г*			*M/m*
			минимум (*m*)	максимум (*M*)	*M—m*	
16	1,32	24,9	4,5	5,7	1,2	1,27
17	1,88	24,9	3,5	4,8	1,3	1,37
18	1,54	26,5	5,8	6,5	0,7	1,12
19	1,85	26,5	5,4	6,5	1,1	1,20
20	1,47	31,4	5,4	6,8	1,4	1,26
21	1,65	31,4	3,6	4,8	1,2	1,33
22	1,68	31,4	4,2	6	1,8	1,43
23	2,18	31,4	5,7	6,9	1,2	1,21
24	2,19	31,4	5	6	1	1,20

Таблица 9

Термогенез мышат в возрасте от 3 до 9 дней

Номер опыта	Возраст в начале опыта, дни	Вес, *г*	Температура, °C	Начальный относительный термогенез, *кал/час/г*			*M/m*
				минимум (*m*)	максимум (*M*)	*M—m*	
25	3	1,89	26,5	5,3	5,9	0,6	1,11
26	3	2,01	31,4	5,5	6,5	1	1,18
27	3	2,19	31,4	4,8	5,4	0,6	1,13
28	4	1,52	24,9	9,2	9,8	0,6	1,07
29	4	2,15	26,5	4,5	5,1	0,6	1,13
30 [a]	5	2,29	24,9	3,5	6,1	2,6	1,74
31	5	2,55	31,4	5,1	5,6	0,5	1,10
32	6	2,01	24,9	4,4	5	0,6	1,14
33	7	1,60	24,9	3,7	4,5	0,8	1,21
34 [a]	7	2,79	24,9	3,6	6,1	2,5	1,69
35	7	2,64	31,4	4,2	4,6	0,4	1,09
36 [a]	8	1,60	24,9	4,3	6,2	1,9	1,44
38	9	1,49	24,9	3,3	4	0,7	1,21

[a] Ненормально высокие, вероятно, патологические разности между максимумом и минимумом термогенеза.

Из приведенных в таблицах данных можно сделать следующие выводы.

1. Индивидуальные различия в весе подопытных животных значительны: в возрасте одного дня вес особей варьирует от 1,19 до 1,86 *г*; в возрасте двух дней — от 1,32 до 2,19, т. е. амплитуда вариаций достигает как минимум 67%; в возрасте семи дней вес особей колеблется между 1,60 и 2,64 *г*.

2. Индивидуальные изменения термогенеза, как относительного, так и абсолютного, очень велики, при этом даже у животных одного и того же помета. У однодневных животных минимум колеблется от 3,3 до

6,5 *кал/час/г*, максимум — от 4,2 до 7,3 *кал/час/г*. Надо учесть к тому же, что эти данные по тепловыделению относятся к началу опыта. В дальнейшем же у одних животных термогенез падает, а у других остается на прежнем уровне, что еще более оттеняет существующие различия.

3. Определенного соотношения между относительным термогенезом и весом не существует: крупная особь вполне может обладать более высоким относительным термогенезом, чем особь небольших размеров, что противоречит общей теории. Может иметь место и обратное, как видно, например, из сравнения данных опытов № 5 и 15 (табл. 7). Впрочем, уже при простом обзоре животных с первого же взгляда заметно, что одни из них очень активны, а другие малоподвижны. И это — в пределах одного и того же помета и без всякого определенного отношения к размерам. Наблюдаются крупные малоподвижные животные и мелкие активные, и наоборот. Таким образом, индивидуальные расхождения между ними с точки зрения обмена веществ очень велики, так что микрокалориметрические измерения только регистрируют эти расхождения.

4. Амплитуда колебаний тепловыделения ($M-m$) более устойчива. Обычно она находится в пределах между 0,3 и 1,8 *кал/час/г*. Однако результаты опытов № 30, 34 и 36 (табл. 9) указывают на ненормально высокие, вероятно, патологические значения величины ($M-m$) (см. рис. 161). Так же обстоит дело и с опытом № 9 (табл. 7), но на этот раз причина заключается в условиях эксперимента; животное, как мы увидим дальше, перед проведением опыта получило инъекцию α-нафтиламина. Мы увидим также, что такие отклонения средних значений тепловыделения вызываются главным образом изменениями в мышечной деятельности.

5. Довольно изменчиво равным образом и отношение M/m между максимумами и минимумами тепловыделения, наблюдавшимися в начале опыта на протяжение одного часа; нормально оно удерживается в пределах от 1,05 до 1,43. Как и в случае величины ($M-m$) и по тем же причинам, которые были указаны выше, надо исключить здесь из сравнения данные опытов № 9, 30, 34 и 36.

II. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАММЫ В МОМЕНТ СМЕРТИ ЖИВОТНОГО

На рис. 158 представлены термограммы двух мышат, возраст которых в начале опыта равнялся соответственно 1,5 *час* и 7 суток и у которых смерть наступила в калориметрической камере спонтанно еще до окончания записи. Отметим, что в данном случае смерть не была вызвана асфиксией, поскольку камеры были закрыты ватными пробками, обеспечивающими возможность дыхания,— условия, в которых животные могут жить свыше двух дней (рис. 158, *II*). Кривые, приведенные на рис. 158, имеют несколько существенных особенностей.

1. За два-три часа до смерти (точка *B*) график начинает меняться: он дает то перепады, то временные подъемы, служащие первыми патологическими признаками.

2. Термогенез резко обрывается в точке *M*, хорошо заметной на графике. Эта точка, по-видимому, соответствует остановке сердечных сокращений.

3. Начиная с этой точки, график приобретает сходство с теми кривыми, которые получаются, если прервать опыт и привести тепловыделение к экспериментальному нулю (участок *X* на кривых *II* и *III*, рис. 158). Таким образом, за точкой *M* практически отсутствует посмертный тер-

могенез, с которым мы встречались в случае насекомых, погибавших от асфиксии. Начинающееся здесь снижение кривой отражает лишь

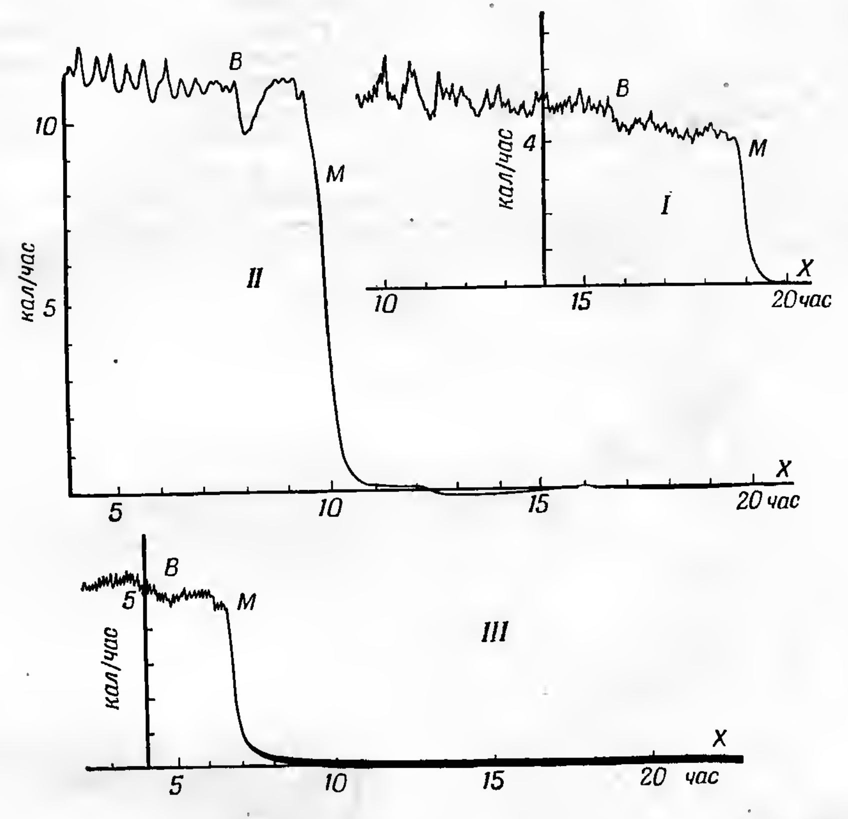


Рис. 158. Спонтанная гибель мышат; прибор тот же, что и в случае рис. 157.

I — возраст 1,5 *час*, вес 1,33 *г*; окружающая температура 24,9°; *II* — возраст 7 дней, вес 2,64 *г*, окружающая температура 31,4°; *III* — возраст 9 дней, вес 1, 49 *г*, окружающая температура 24,9°. *В* — преагональное снижение термогенеза; *М* — смерть.

прогрессирующую потерю тепла трупом, а так как размеры последнего очень малы, то экспериментальный нуль достигается приблизительно уже через час.

Если надолго оставить труп в приборе, то можно наблюдать подъем кривой, вызванный деятельностью гнилостных бактерий и наступающий тем раньше, чем выше температура (через 18 *час* при 32°, через 24 часа при 25°). Возникающий при этом график напоминает графики бактериальных культур (см. гл. II).

III. ВЛИЯНИЕ АСФИКСИИ

На рис. 159 представлена термограмма мышонка, погибшего от асфиксии в условиях опыта, проводившегося в приборе, схематически изображенном на рис. 114, *г*. Вначале камера оставалась открытой. Затем, через 2,5 часа, в момент, соответствующий на кривой точке *F*, камера была закры-

та с помощью маленькой вспомогательной пробки *n*. В течение последующих 2 *час* животное продолжало оставаться живым, но при все более и более снижающемся тепловыделении. Смерть наступила по истечении 3 *час*, в момент, соответствующий точке *M*, когда тепловыделение не превышало 2 *кал/час/г*. Обращает на себя внимание различие между этой термограммой, отражающей смерть от асфиксии, и графиками на рис. 158; смерть, не связанная с асфиксией, наступает внезапно,— когда тепловыделение находится еще на очень высоком уровне и почти равно нормальному.

Асфиксия, получившая свое термогенетическое отражение на рис. 159, могла быть обусловлена двумя причинами: или недостатком кислорода (аноксией), или же самоотравлением животного углекислым газом — продуктом собственного дыхания. Для того чтобы решить, какая же из этих

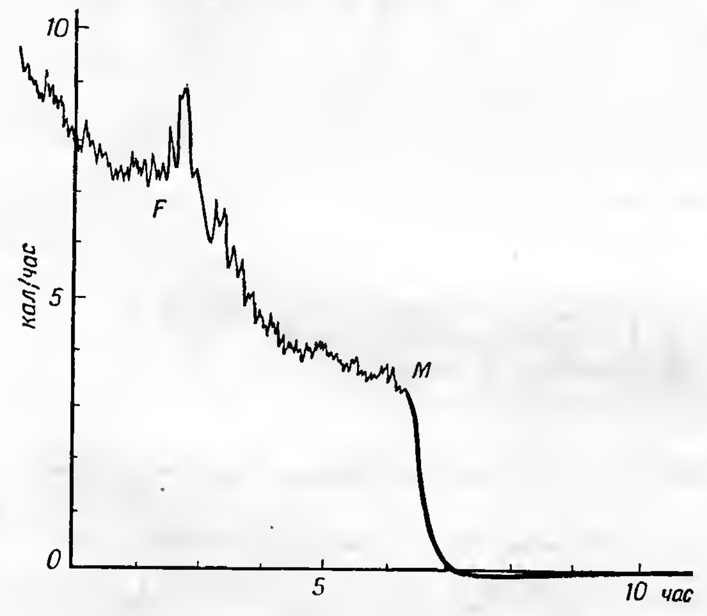


Рис. 159. Термограмма двухдневного мышонка весом 1,47 *г*, помещенного при 31,4° в условия асфиксии; использовался прибор, схема которого показана на рис. 114, *г*.
F — момент закрытия камеры; *M* — смерть.

двух гипотез верна, мы поставили ряд других опытов, пользуясь опять-таки закрытыми камерами, но на этот раз в присутствии небольшого количества едкого натра (прибор схематически показан на рис. 114, *д*). График, приведенный на рис. 160, показывает, что при таких условиях животное оставалось в закрытой камере живым в течение более чем 20 *час*. В другом, не описываемом здесь опыте мы держали животное в камере в течение 48 *час*, и к концу своего пребывания оно оказалось еще вполне жизнеспособным. Таким образом, кислорода в камере было вполне достаточно, и истощение запаса кислорода ни в коем случае нельзя считать причиной смерти животных при проведении опытов с приборами, показанными на рис. 114, *в* и *г*. Следовательно, причиной смерти могло быть в данном случае только отравление углекислым газом, который животные выделяли в процессе дыхания. Когда же этот газ поглощался щелочью, тогда существование животного поддерживалось в закрытом помещении емкостью 25 $см^3$

в течение 2 суток и более. Однако тепловыделение подопытных животных при этом постепенно снижается, падая через 10 *час* до половины своей исходной величины (см. рис. 160).

В другом опыте, проводившемся при 26,5° и продолжавшемся 45 *час* в присутствии едкого натра, мы наблюдали, что термогенез животного возрастом 48 *час* и весом 1,54 *г*, колебавшийся между 9 и 10 *кал/час*, постепенно снижался и по истечении 8 *час* стабилизировался на гораздо более

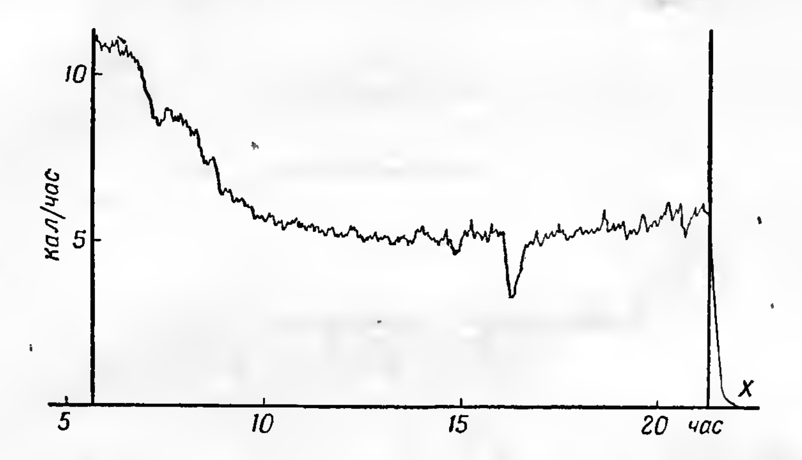


Рис. 160. Термограмма мышонка возрастом 12 *час* и весом 1,59 *г*, содержавшегося при 26,5° в закрытой камере в присутствии едкого натра (прибор *д* на рис. 114). После 22 *час* пребывания в камере животное еще оставалось живым.

низком уровне (между 4 и 5 *кал/час*). Этот пониженный режим сохранялся затем в течение последующих 38 *час*. Однако начиная с 16-го часа он сопровождался некоторыми перебоями, соответствовавшими пароксизмам двигательного возбуждения, которые продолжались приблизительно около часа. Эти пароксизмы привели к возникновению на термограмме максимумов, достигавших 8 и даже 10 *кал/час*, за которыми следовали депрессии с падением тепловыделения до 2 *кал/час*. Такой режим пониженного тепловыделения дает животному возможность экономить имеющиеся в камере запасы кислорода и в течение длительного времени проявлять сопротивляемость.

IV. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАММ ПРИ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

На рис. 161 представлены термограммы, полученные при 24,9° для мышат одного и того же помета, но разных возрастов — от 12 *час* до 7 дней. Интересно отметить здесь наличие существенных изменений в ходе термогенеза в связи с процессом старения животного. Эти изменения сравнимы с теми, на которые мы уже указывали при рассмотрении рис. 157, но они выражены еще более резко, с одной стороны, потому, что запись начинается в этом случае с более ранней стадии развития животного (12 *час* вместо 2 дней), с другой же стороны, в связи с тем, что на последних стадиях в процесс тепловыделения вмешивается нарушающий его фактор.

Термограмма *I* (рис. 161) — это термограмма мышонка, возраст которого равнялся 12 *час*, а вес 1,58 *г*. Из графика видно, что минимальный термогенез животного составлял около 3 *кал/час*, т. е. 1,9 *кал/час/г*. Максимальный термогенез достигает 2,2 *кал/час/г*. Разность между этими двумя величинами очень невелика, и это служит доказательством того, что на этой стадии развития мышечные сокращения играют лишь незначительную роль, поскольку животное еще очень мало двигается. Термограмма показывает, что мышонок до самого конца опыта, т. е. в течение 17 *час*, оставался

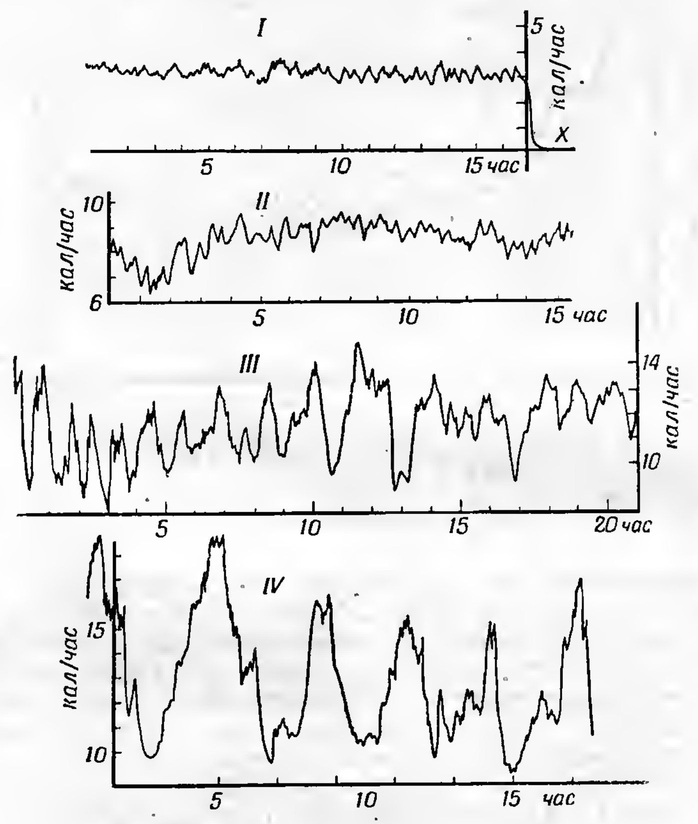


Рис. 161. Термограммы мышат одного помета, полученные при 24,9° в камере, закрытой ватной пробкой, без щелочи (прибор *6* на рис. 114).

Возраст и вес мышат: *I* — 12 *час*, 1,58 *г*; *II* — 2 дня, 1,88 *г*; *III* — 5 дней, 2,29 *г*; *IV* — 7 дней, 2,79 *г*. Крупные тепловые колебания на графике *IV* патологического происхождения (приступы лихорадки).

живым, причем его термогенез не давал заметных перепадов, несмотря на то что животное не получало совершенно никакой пищи. За 15 *час* здесь насчитывается 28 больших максимумов тепловыделения, что соответствует в среднем периоду в 34 *мин*. Однако следует отметить, что эти максимумы имеют неправильный характер и их режим в ходе опыта изменяется. В этом нет ничего удивительного: действительно, в начале опыта возраст животного равнялся 12 *час*, в конце — 27 *час*. Таким образом, за время пребывания животного в микрокалориметрической камере срок его внеутробной жизни увеличился больше чем вдвое. На термограмме начальной стадии опыта обнаруживаются мелкие, тесно сближенные пики — своего

рода вибрации термогенеза. Десятью часами позже график уже приобрел более правильный характер, постепенно переходя к режиму, свойственному более поздним стадиям развития и выявляющемуся на следующей записи.

Термограмма *II* на рис. 161 получена для двухдневного мышонка. Она похожа на термограмму *I* рис. 157, полученную при той же температуре для животного того же возраста. Следует отметить, однако, что на термограмме *II* (рис. 161) в противоположность только что упомянутой записи отсутствует наблюдающееся на рис. 157,*I* прогрессивное падение термогенеза.

На термограмме *III*, соответствующей пятидневному мышонку, видны крупные колебания, сливающиеся с обычными мелкими зубцами, причем амплитуда этих колебаний достигает 6 *кал/час*, а период равен 2—3 *час*.

Этот режим еще более ярко выражен на графике *IV*, полученном в начале опыта с семидневным мышонком. Здесь колебания достигают амплитуды 9 *кал/час* при периоде от 3 до 4 *час*. Если сравнить этот график с графиками *III* на рис. 157 и *II* на рис. 158, полученными для животных того же возраста, то обнаруживаются существенные различия. Следует отметить, что термограммы, воспроизведенные на рис. 161,— это термограммы больных животных. Все они остались живыми до конца опытов, но через несколько дней погибли, пораженные инфекционной болезнью, и не только они, но и их мать, а также и животные других пометов, содержавшиеся в близком соседстве. Таким образом, график *IV* на рис. 161 отражает приступы лихорадки, которые легко отличить по их амплитуде и периоду от нормальных колебаний, характерных для термограмм здоровых животных.

V. ВЛИЯНИЕ ИНТОКСИКАЦИИ

На рис. 162 представлена термограмма однодневного мышонка, получившего инъекцию 0,04 *мл* 1%-ного раствора α-нафтиламина, содержащего в целом 0,4 *мг* этого вещества; опыт проводился при 31,4°. Обращает на себя внимание тот факт, что средний термогенез в противоположность обычным случаям с животными того же возраста держится здесь в течение 43 *час* без заметного снижения. В течение последних 4 *час* наблюдается даже тенденция к усилению термогенеза, причем ритм колебаний становится более интенсивным и менее регулярным. Наконец, через 43 *час* после начала опыта внезапно наступает смерть (точка *M*). Термогенез при этом мгновенно исчезает, хотя до этого он находится почти в максимуме (7,5 *кал/час*), и в течение следующего часа ход кривой отражает только охлаждение трупа.

Таким образом, в этом опыте выявилось сильное действие на термогенез α-нафтиламина, введение которого животному препятствует обычному прогрессивному снижению кривой и удерживает тепловыделение на самом высоком уровне вплоть до полного истощения животного.

В настоящее время мы продолжаем изучать влияние, оказываемое на термогенез мышонка другими ядами, определяя различные типы изменения термограмм в зависимости от категории применяемых веществ и их концентрации. Таким образом, микрокалориметры оказываются ценными измерительными инструментами при токсикологических исследованиях. Прибор, аналогичный представленному на рис. 114, *а*, позволяет дать животному внутрь (через рот) в строго определенный момент каплю подсахаренной жидкости, содержащей подлежащее введению веще-

ство. При помощи «фотопена» можно немедленно приступать к наблюдениям за реакциями животного. Прибор, аналогичный изображенному на рис. 133, дает возможность не только вводить изучаемому объекту жидкость, но и исследовать при помощи мешалки его реакции, оценивая

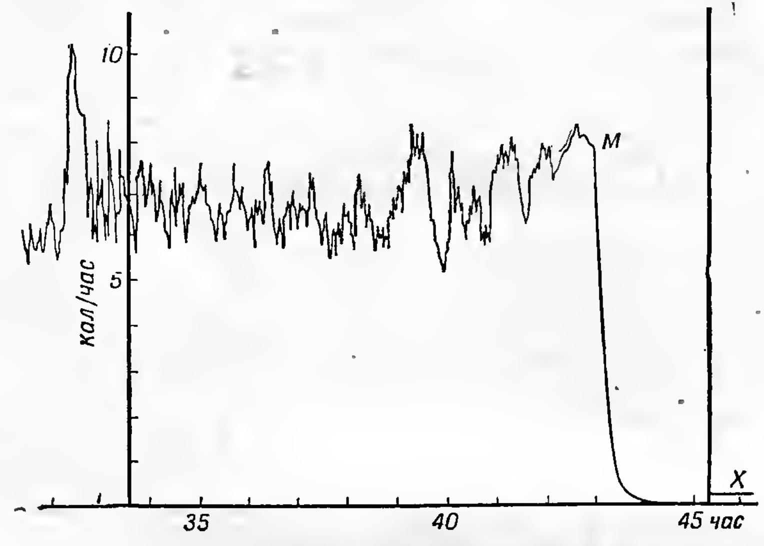


Рис. 162. Термограмма мышонка однодневного возраста, получившего инъекцию 0,04 *мл* 1%-ного раствора α-нафтиламина. Температура опыта 31,4°. *М* — смерть.

таким путем степень чувствительности, которую он сохраняет в процессе интоксикации.

Для интерпретации таких экспериментов необходимо исследовать в порядке контрольных опытов то влияние, которое может оказывать на термогенез степень обезвоженности тканей, а также изучать реакции животного на введение ему чистой воды.

VI. ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОГЕНЕЗ МЫШОНКА ПОГЛОЩАЕМОЙ ИМ ВОДЫ И НЕДОСТАТКА ВЛАГИ

На рис. 163 представлена термограмма пятидневного мышонка, полученная при 26,5°. Во избежание всякой возможности влияния на объект асфиксии в камеру был введен едкий натр. Сначала, как обычно, наблюдается сильное подавление термогенеза. На 6-м часу опыта, в момент, соответствующий точке *B*, в камеру вводят 1 *мл* дистиллированной воды. Прибор устроен так, что капли воды падают на мордочку животного, причем мы имели возможность убедиться, что большую их часть мышонок в таких условиях проглатывает. Впрочем, после введения воды его реакция в том виде, как она записывается на термограмме, сама по себе доказывает, что он действительно проглатывает воду: в течение ближайших двух часов, которым соответствует участок кривой *BC*, термогенез быстро возрастает на 3 *кал/час*. Затем, начиная с 7-го часа, на участке кривой *CD* термогенез снова начинает падать. Этот опыт, с одной стороны, указывает на то, что введение животному воды в фазе снижения термоге-

неза влечет за собой заметное возрастание тепловыделения. С другой стороны, он позволяет высказать гипотезу относительно того, что прогрессивное подавление термогенеза, обычно наблюдаемое у животных, не подвергавшихся стимуляции посредством введения ядов, вызывается, хотя бы частично, медленным обезвоживанием их тканей. Это положение может быть сопоставлено с теми наблюдениями, которые были сделаны нами в отношении насекомых, выдерживавшихся в сухой атмосфере (см. гл. III).

VII. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОГЕНЕЗА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

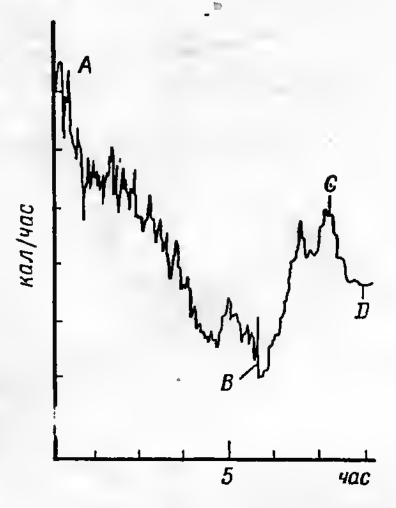


Рис. 163. Термограмма пятидневного мышонка весом 2,66 *г*, полученная при 26,5° в камере прибора *а* (рис. 114), куда, кроме того, был помещен, как и в прибор *д* (рис. 114), едкий натр.

На 6-м часу опыта, в момент, соответствующий точке *В*, в камеру был введен 1 *мл* воды; *ВСД* — тепловая реакция животного.

Предыдущие опыты мы вели в пределах температур от 24 до 32°. В этом интервале температура окружающей среды, по-видимому, не оказывает большого влияния на термогенез подопытных животных, за исключением наиболее молодых из них, у которых тепловыделение быстрее падает при 24°, чем при 32°, поскольку гомеотермность еще не достигла у них полного развития. Напротив, если поднять температуру камеры выше 32°, то становятся заметными отклонения, которые достигают значительной величины при приближении к 37°, т. е. к температуре тела самого животного.

На рис. 164 представлены результаты содержания мышонка 24-часового возраста в камере с температурой 37,5°. Чтобы избежать всякого влияния асфиксии, мы воспользовались комбинацией приборов, схематически представленных на рис. 114, *б* и *д*, т. е. поместили животное в открытую камеру, содержащую едкий натр. Таким образом, он оказался в наилучших с точки зрения дыхания условиях, поскольку углекислый газ из камеры выводился, а кислород мог проникать в нее сквозь ватную пробку. В данном случае все это было необходимо, так как при температуре опыта поглощение кислорода осуществляется более энергично. Как видно из графика, в начале опыта на участке кривой *АВ* тепловыделение при очень высоком исходном значении (8,4 *кал/час/г*) сразу быстро возрастает. Эта фаза экспансии термогенеза является новым фактом, резко отличным от того, что мы наблюдали при более низких температурах: там кривые тепловыделения животных того же возраста с самого начала опыта, как правило, указывали на депрессию термогенеза. Здесь снижение тепловыделения начинается только по истечении 3 *час*, т. е. с момента, соответствующего на кривой точке *В*. Впрочем, и это снижение является лишь относительным, так как минимум тепловыделения удерживается на уровне 10 *кал/час*, или 7,7 *кал/час/г*, т. е. на уровне, превышающем все то, что мы наблюдали до сих пор у животных этого возраста.

Начиная с седьмого часа появляются чрезвычайно крупные колебания тепловыделения (*CD* на рис. 164), каких при более низких темпе-

ратурах мы никогда еще не встречали. Их амплитуда ($M-m$) достигает 3—4 *кал/час/г* при $M/m=1,57$. За четыре часа возникает шесть таких больших колебаний с очень правильным 40-минутным периодом и довольно постоянной амплитудой. В следующие 3 *час* появляется еще семь колебаний со все уменьшающейся амплитудой и более коротким периодом, равным в среднем 25 *мин.*

Наконец, начиная с 15-го часа, т. е. с точки D, крупные колебания исчезают, уступая место мелким неправильным зубцам обычного типа, причем тепловыделение снижается. На 18-м часу, в точке E, наблюдается

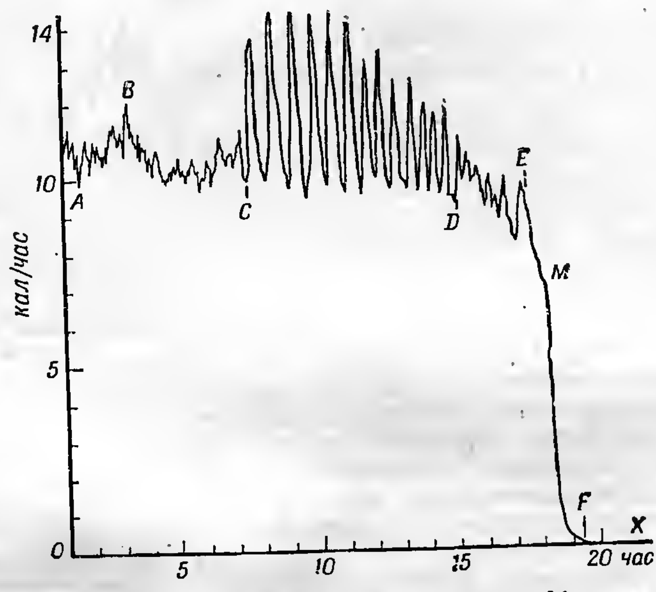


Рис. 164. Термограмма мышонка возрастом 24 *час* и весом 1,29 *г*, помещенного при 37,5° в камеру, закрытую ватной пробкой и содержащую едкий натр (комбинация приборов *б* и *д* рис. 114).

CD — крупные тепловые колебания — результат слишком высокой температуры окружающей среды; DE — фаза преагональных отклонений; M — смерть, наступающая на 19-м часу опыта; F — термогенез трупа; X — проверка экспериментального нуля.

последний пароксизм — пароксизм агонии, за которым следует депрессия, заканчивающаяся на 19-м часу смертью (M). После этого примерно в течение часа отмечается слабый остаточный термогенез трупа (F).

Если сравнить эти результаты с теми, которые были получены нами в интервале температур от 20 до 32°, то нетрудно заметить, что температура 37,5° (явно слишком высокая) приводит мышонка к смерти, но лишь после фазы расстройства термогенеза, которая при низких температурах отсутствовала. Эта фаза проявляется в форме очень крупных и весьма правильных колебаний, возникающих на участке кривой CD (рис. 164). Они имеют максимумы, достигающие 11,5 *кал/час* на 1 *г* веса животного; эта цифра очень высокая по сравнению с теми, которые получаются при температурах ниже 32° (от 3 до 7 *кал/час* для животных того же возраста). Разность $M-m$ между крайними величинами тепловыделения может достигать 4 *кал/час/г* вместо 0,3—1,8 *кал/час/г*, а отношение M/m может возрасти до 1,5 вместо 1,1—1,4.

Амплитуды колебаний, сравнимые с этими, мы наблюдали до сих пор только в двух случаях, да и то только для животных старшего возраста; они видны на термограммах *III* и *IV* рис. 161. Однако период этих колебаний был продолжительнее — от 3 до 4 *час* (рис. 161, *IV*), а их ход — совсем иным; в этом случае график был неправильным, контрастируя с совершенно правильными колебаниями на участке кривой *CD* (рис. 164). Пароксизмы (рис. 161, *IV*) отражали приступы лихорадки, т. е. патологическое расстройство термогенеза. Напротив, колебания *CD* являются выражением физиологической реакции здорового животного на слишком высокую окружающую температуру, на особого рода «нажим», которому было подвергнуто животное. Мы будем называть их гипертермическими колебаниями.

Таблица 10

Термогенез мышонка при 37,5°

Возраст в начале опыта, *час*	Вес, *г*	Относительный термогенез								Время появления колебаний *CD*, *час*	Продолжительность жизни, *час*
		фаза *AB*				фаза *CD*					
		m	M_2	*M—m*	*M/m*	*m*	*M*	*M—m*	*M/m*		
12	1,33	5,4	7,7	0,7	1,1	2,7	5	2,3	1,8	7	9
24	1,29	7,7	9,2	0,7	1,1	7,3	11,5	4,2	1,6	8	18
48	1,40	8	10	0,7	1,1	8	10,3	2,3	1,3	19	34

В табл. 10 приводится сводка численных данных, полученных в результате трех опытов, проведенных при 37,5°. Максимум M_2, указанный в четвертой колонке таблицы,— это величина тепловыделения, которая наблюдается в конце начальной фазы *B* подъема термогенеза. Она не участвует в расчетах значений *M—m* и *M/m*.

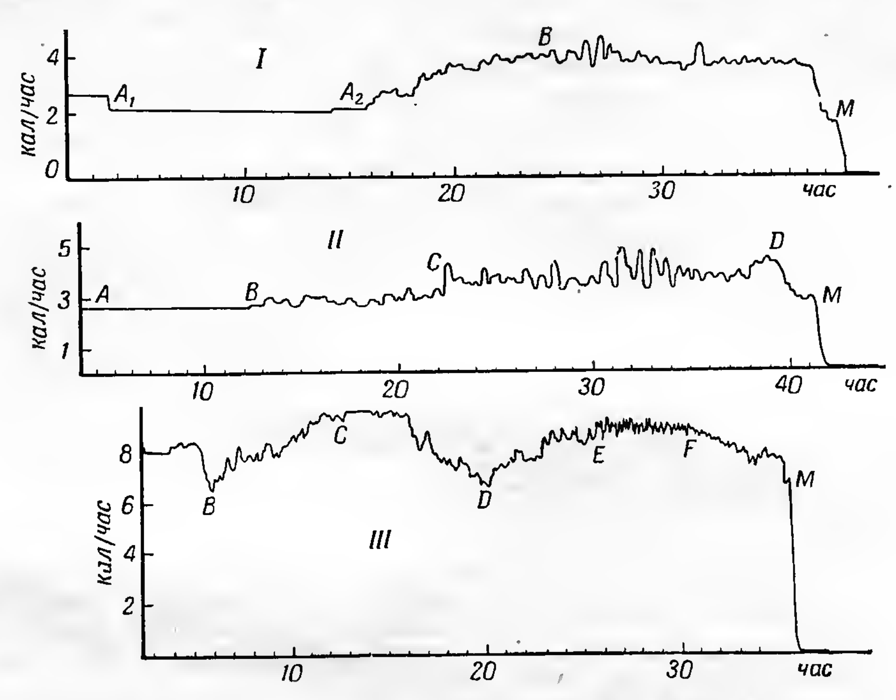
В третьем из этих опытов животное большего возраста (48 *час*) оказалось более устойчивым по отношению к условиям эксперимента, чем предыдущие объекты; крупные колебания начинают появляться здесь только через 19 *час* после помещения животного в микрокалориметрическую камеру; период этих колебаний короче — он равен 22 *мин*, а их относительная амплитуда меньше (*M/m*=1,3). В этом случае животное оставалось в калориметре живым в течение 34 *час* против 18 и 9 *час* в двух предыдущих случаях. Таким образом, переживание оказывается тем продолжительнее и гипертермические колебания начинаются тем позже, чем старше животное в момент начала опыта.

VIII. РЕЗУЛЬТАТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ АНЕСТЕЗИИ НА ТЕРМОГЕНЕЗ МЫШОНКА

Во всех относящихся к мышатам записях, которые были рассмотрены до сих пор, мы всегда находили на кривой термогенеза те или иные колебания: они были то неправильными, то правильными, то очень мелкими, то крупными, но, так или иначе, колебания были всегда налицо. В целях раскрытия причины возникновения колебаний мы предприняли новые

опыты, на этот раз подвергая животных анестезии (Прат, 1955). Таким путем были исключены колебания тепловыделения, связанные с изменениями мышечной деятельности.

Мы испробовали различные анестезирующие средства — хлороформ и эфир, вводимые в форме паров, нембутал в виде инъекций, нембутал внутрь (через рот). Наилучшие результаты дал последний прием. Действительно, пользуясь двумя предыдущими способами, очень трудно дозировать анестезию: или она оказывается недостаточной и животное



Р и с. 165. Термограммы мышат, подвергнутых анестезии (1 *мг* нембутала в виде 2%-ного раствора, введенного внутрь). Температура опыта 32°. Возраст и вес: *I* — 24 *час*, 1,25 *г*; *II* — 12 *час*, 1,05 *г*; *III* — 48 *час*, 1,42 *г*.

продолжает двигаться, или же в тот момент, когда порог анестезии достигнут, быстро наступает смерть от асфиксии. Все последующие записи были получены в условиях, которые с точки зрения дыхания объекта были наилучшими из возможных; опыты велись при 32° в присутствии едкого натра, который поглощал углекислый газ, причем камера была закрыта ватной пробкой, через которую проникал кислород. Выше уже говорилось о том, что в таких условиях мышонок может прожить больше 48 *час*, не принимая пищи.

На рис. 165 представлена термограмма (кривая *I*) мышонка 24-часового возраста, которому в начале опыта была введена внутрь капля 2%-ного раствора нембутала (т. е. 1 *мг* нембутала, поскольку одна капля жидкости составляет 0,05 *мл*). Как видно из графика, на участке A_1A_2 в течение приблизительно 16 *час* анестезия была полной, что на термограмме получило отражение в форме правильного хода кривой термогенеза с постоянным уровнем, равным 2 *кал/час* (1,6 *кал/час* на 1 *г* веса животного). По истечении 16 *час* мышонок просыпается, что тотчас же находит свое отражение

в подъеме термогенеза на участке кривой A_2B, когда тепловыделение превышает 4 *кал/час*, а также в появлении колебаний, обычных для животного, находящегося в активном состоянии. Это состояние продолжается в течение 21 часа, и только на 37-м часу термогенез начинает снижаться, а двумя часами позже наступает смерть.

Термограмма *II* на рис. 165 была получена для очень молодого животного (возраст 12 *час* и вес всего 1,05 *г*), которому тоже была введена внутрь одна капля 2%-ного раствора нембутала. Здесь в начале опыта на участке кривой *AB* в свою очередь наблюдается очень правильный ход термогенеза, указывающий на полную анестезию, причем тепловыделение держится в это время на уровне около 2,5 *кал/час*. Такое состояние продолжается 13 *час*.

Затем с 13-го по 23-й час (участок *BC*) животное проявляет полуподвижность, которой сопутствует небольшой подъем термогенеза, превышающего 3 *кал/час*, причем снова возникают колебания, пока еще довольно незначительные. На 23-м часу наблюдается четко выраженное возрастание термогенеза до 4 *кал/час* (точка *C*), причем колебания становятся еще более резкими. Это состояние длится до 39-го часа, после чего происходит падение термогенеза в точке *D*, а затем по истечении 41-го часа наступает смерть (точка *M*).

Таким образом, участки A_1A_2 и *AB* на графиках *I* и *II* рис. 165 хорошо иллюстрируют полную анестезию. Из наступавшего вслед за этим пробуждения животных и из того факта, что после анестезии они оставались живыми и активными в течение соответственно 21 и 27 *час*, очевидно, что дело было здесь отнюдь не в преагональном состоянии, а всего лишь во временной анестезии.

Для животных старшего возраста та же доза наркотика оказывается недостаточной, чтобы вызвать полную анестезию. График *III* рис. 165 — это термограмма мышонка возрастом 48 *час* и весом 1,42 *г*, получившего каплю 2%-ного нембутала. Только к концу 5-го часа опыта (в точке *B*) наблюдается депрессия термогенеза, за которой следует подъем *C*. На 20-м часу (в точке *D*) обнаруживается вторая депрессия, но и в этом случае сон еще не является полным. Последний подъем осуществляется на участке *EF*, и наконец по истечении 36 часов наступает смерть. Обращают на себя внимание быстрые колебания тепловыделения на участке кривой *EF*, между 26-м и 31-м часом опыта. Их средний период равен 10 *мин*, а средняя амплитуда — 0,8 *кал/час*. Этот график показывает, что, даже если анестезия остается неполной, термогенез под действием наркотика изменяется.

Изменения эти выражаются главным образом в двух явлениях: 1) в возникновении фаз депрессии тепловыделения, отделенных друг от друга быстро проходящими подъемами, и 2) в изменении обычного рисунка кривой с ее аритмическими волнообразными колебаниями, причем их амплитуда то уменьшается, то увеличивается. Эти явления наблюдаются или тогда, когда доза анестезирующего вещества недостаточна, чтобы вызвать полную неподвижность, или в течение фазы частичной анестезии, которая следует за периодом анестезии локальной (полупробуждение).

Для получения полной анестезии у животных старше 24 *час* пришлось с увеличением возраста вводить им все возрастающие дозы наркотика; они получали такое число капель 2%-ного раствора нембутала (т. е. число миллиграммов нембутала), которое было по крайней мере равно возрасту животного в днях, считая со дня рождения. Для некоторых

из объектов приходилось даже превышать эту дозу. Такая прогрессия растет быстрее, чем увеличение веса животного за то же самое время. Сопротивляемость мышат наркотикам, выраженная количеством миллиграммов нембутала на 1 *г* веса животного, необходимым для полного выравнивания термогенеза, растет так, что в 1-й день жизни для этого достаточно 1 *мг/г*, на 8-й же день для получения сравнимого эффекта нужно ввести животному 3 *мг* наркотика на 1 *г* веса. Здесь выявляется новая возможность использования микрокалориметров как приборов, позволяющих точно устанавливать степень активности определенных доз наркотиков путем наблюдения за изменениями, которые они вносят в термограммы, и сравнивать таким образом уровень чувствительности объектов к наркотикам в зависимости от возраста животных, наследственных свойств, режима питания или патологического состояния.

На основании этих наблюдений над анестезированными мышатами можно, по-видимому, прийти к заключению, что главная причина колебаний термогенеза, наблюдающихся у животных в бодрствующем состоянии, состоит в первую очередь в изменениях мышечной активности. Если исключить последнюю посредством анестезии, тепловыделение становится совершенно равномерным и отражает уровень основного обмена подопытного животного. Однако это не единственная причина — анестезия снимает не только мышечную деятельность, но и другие разнообразные формы физиологической активности подопытного объекта, что также способствует полному выравниванию тепловыделения спящего животного.

Эти положения сопоставимы с теми, к которым мы пришли выше в отношении насекомых, многоножек и ракообразных. Когда жесткокрылое насекомое «притворяется мертвым»,когда многоножка свертывается спиралью или мокрица принимает форму шара, их термограммы становятся совершенно прямолинейными, как и у спящего мышонка. Что касается теплового режима, то в этих случаях все обстоит так же, как если бы животное добровольно подвергло себя анестезии: благодаря полному снятию мышечной деятельности термогенез держится при этом на пониженном уровне и носит равномерный характер, чем обеспечивается крайне экономное расходование энергетических ресурсов и кислорода, которым располагает животное. Кроме того, и это, может быть, более существенно, в данном случае достигается снижение до минимума выделения углекислого газа, а данный фактор имеет важнейшее значение в условиях, когда животное находится в замкнутом пространстве. Вполне возможно, что это состояние сравнимо с состоянием зимней спячки теплокровного животного.

IX. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛАРГАКТИЛА, ФЕНЕРГАНА И НЕМБУТАЛА НА ТЕРМОГЕНЕЗ МЫШОНКА*

Уже в течение десятка лет проводится множество работ, посвященных изучению фармакодинамических свойств производных фенотиазина [4—6, 10—12, 14—18, 21, 32—34]. Эти работы представляют большой практи-

* Этот раздел представляет собой статью Анри Прата, опубликованную в Revue Canadienne de Biologie, 15, 4, 336—370 (февраль 1957). В русское издание данной книги статья включена по предложению авторов. В этой и последующих пяти статьях (разд. IX — XIII) сохранена авторская нумерация рисунков; библиография приводится в конце каждой статьи. — *Прим. ред.*

ческий интерес с точки зрения применения указанных веществ в медицине и хирургии, особенно при осуществлении тех лечебных мероприятий, которые известны под названиями потенцированной анестезии, искусственного сна (Лабори, Югенар, [14—17]) и наркобиотической терапии (Декур [5, 6]).

Нами уже проделан при помощи микрокалориметров Кальве с непрерывной записью предварительный анализ влияния различных физических и химических агентов на термогенез мышонка, и мы сочли интересным применить тот же метод к производным фенотиазина. В настоящей статье излагаются результаты, полученные нами для этих производных. Нами были исследованы:

1) ларгактил — хлоргидрат (диметиламино-3′-пропил)-10-фенотиазина, или «хлорид хлорпромазина» (4560RP), и

2) фенерган — хлоргидрат (диметиламино-2′-пропил)-10-фенотиазина, или «хлорид прометазина» (3277RP).

Мы проведем сравнение результатов этих исследований с теми, которые мы получили для нембутала — этил(1-метил-бутил)′-барбитурата натрия, и в заключение на конкретных примерах продемонстрируем эффект взаимодействия, к которому приводит совместное применение ларгактила и нембутала.

1. *Аппаратура*

Все приведенные здесь графики представляют собой непосредственные фотографии кривых термогенеза (термограмм), полученных с помощью микрокалориметра Кальве [3], в состав которого входят 4 микрокалориметрических элемента, включенных попарно навстречу друг другу и снабженных каждый 192 термопарами; гальванометры внутренние, диаметр камер 18 *мм*. Термограммы записаны посредством «фотопена» Бекмана, снабженного усилителем. Развертывание градуированной бумажной ленты осуществляется в этом приборе со скоростью 10 *см* в час.

Опыты проводились в оптимальных с точки зрения дыхания условиях: камеры были закрыты ватными пробками, обеспечивающими возможность газообмена, но препятствующими потере тепла; для поглощения выделяющегося при дыхании углекислого газа в камеры был введен едкий натр [29—31].

В качестве подопытных животных обычно использовались белые мыши возрастом от 12 до 48 *час*, разводимые в Институте микробиологии. Исследуемые вещества всегда вводились мышам внутрь (через рот). В течение всего хода опыта животные не получали никакой пищи, но тем не менее они оставались в приборе живыми на протяжении 50 *час* и дольше (в одном из опытов при 37° мышь прожила 86 *час*). При этом потеря в весе за счет дыхания и транспирации при 37° составляет за 24 часа от 3 до 7% исходного веса, а при 25° — от 2 до 4%. Эта величина сильно колеблется от одной особи к другой. Исходный вес, тоже очень различный, варьирует у мышат в возрасте от 12 до 48 дней в пределах от 1,05 до 1,85 *г*, составляя в среднем 1,50 *г*.

На всех термограммах по оси ординат отложены величины тепловыделения, выраженные в калориях в час. На оси абсцисс отложено время в часах, отсчитываемое при проведении фармакодинамических опытов с момента введения животному препарата, а при контрольных опытах — с момента помещения животного в калориметрическую камеру. Температура выражена везде в градусах Цельсия.

2. Нормальный термогенез

В предыдущих публикациях мы уже приводили данные, характеризующие нормальный термогенез мышонка [3, 29]. Помимо этого, чтобы облегчить сравнение кривых нормального термогенеза с измененными термограммами, которые будут представлены ниже, мы приводим на рис. 1 еще две записи нормального тепловыделения однодневных мышат, полученные одна при 25,1° (*AB*), а другая при 37,1° (*CD*). В первом случае, который является случаем неправильно колеблющегося термогенеза типа *W* [3, 28], среднее тепловыделение составляет 2,7 *кал* в час на 1 *г* веса животного; во втором случае — это случай термогенеза, дающего

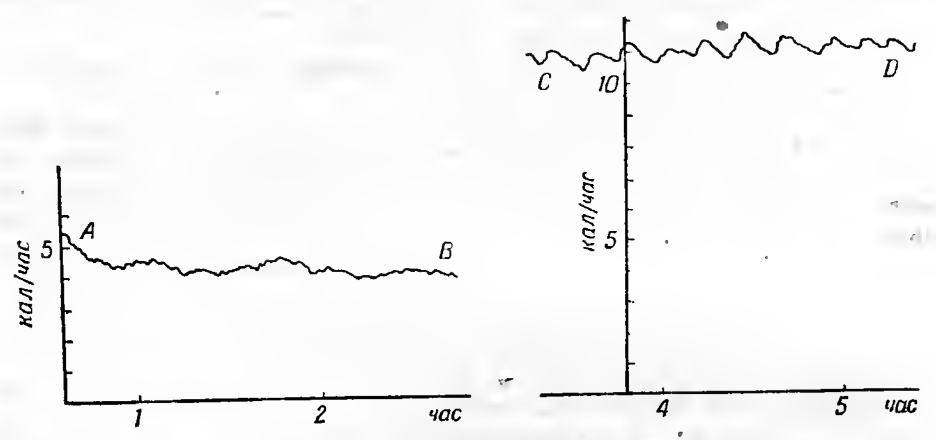


Рис. 1. Графики нормального термогенеза мышат, имевших в начале опыта возраст 24 часа.

AB — термограмма для особи весом 1,45 *г*; температура окружающей среды 25,1°; *CD* — термограмма для особи весом 1,55 *г*; температура 37,1°.

кривую с правильными волнообразными изгибами, которую мы отнесем к типу *P*,— среднее тепловыделение довольно устойчиво и равно 7,5 *кал/час/г*. Отсюда видно, что при повышении окружающей температуры на 12° термогенез увеличился в 2,7 раза, а следовательно, в данном интервале температур (от 25 до 37°) молодая мышь еще не достигла гомеотермности. С точки зрения средней величины термогенеза она ведет себя как пойкилотермное животное, поскольку эта средняя величина при повышении температуры возрастает*.

Это не значит, однако, что такое отношение молодой мыши к изменениям температуры может быть, действительно, отождествлено с настоящей пойкилотермией. В самом деле, хотя на термограммах здесь и отмечаются значительные колебания [неправильные (*AB*) или довольно правильные (*CD*)], между ними не наблюдается ровных горизонтальных участков, которые были описаны нами под названием «режима экономии» [3, 28, 31] и которые всегда выявляются на термограммах пойкилотермов (ср. рис. 14). С другой стороны, не исключена возможность, что в более узкой температурной зоне это же животное могло бы уже проявить извест-

* По правилу Вант-Гоффа — в той мере, в какой он приложим к физиологии животных с изменяющейся температурой, — предполагается, что температурный коэффициент, соответствующий разности температур 10° (Q_{10}), находится в пределах 2—3 [13]. Полученный результат вполне укладывается в эти границы, поскольку Q_{10} для случая, представленного на рис. 1, оказывается равным 2,25.

ную способность к терморегуляции, как это установил Джелинео для молодой крысы в интервале температур от 29 до 36° [7—9]. Ниже мы увидим, какие изменения внесет в этот нормальный термогенез введение животным производных фенотиазина.

3. Действие ларгактила

На рис. 2—6 воспроизведены термограммы, полученные под воздействием хлорида хлорпромазина (ларгактила) при температуре окружающей среды, равной 37,1°. Такая температура опыта была выбрана с целью обеспечить сохранение тканями животных оптимальной активности даже в том случае, если термогенез окажется недостаточно интенсивным. Термограмма на рис. 2 получена для мышонка в возрасте 48 *час*,

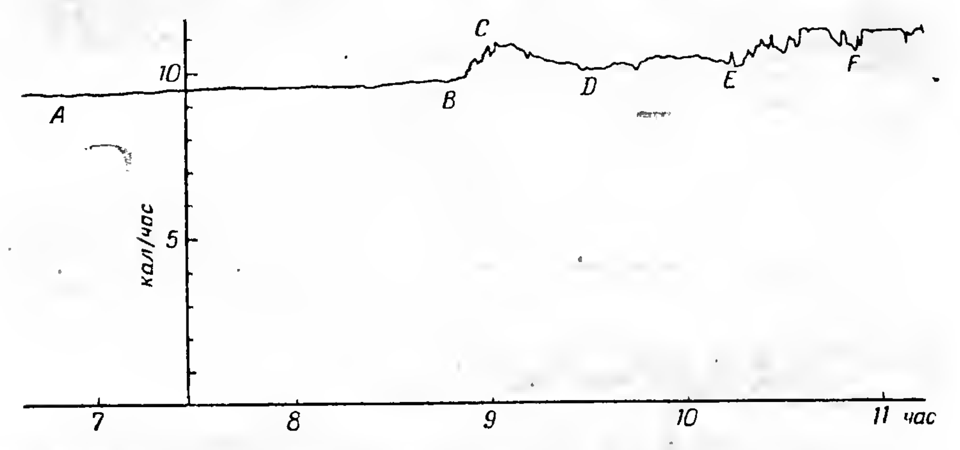


Рис. 2. Термограмма мышонка возрастом 48 часов и весом 1,50 *г*, которому была дана внутрь одна капля раствора ларгактила концентрацией 5 *мг* на 100 *мл*, т. е. доза, соответствующая 1,63 *мкг* на 1 *г* веса.

AB — финальная часть фазы урегулированного термогенеза; *BCDEF* — термогенетическое пробуждение. Температура 37,1°.

весящего 1,50 *г*, которому была введена внутрь одна капля (0,05 *мл*) раствора ларгактила (5 *мг* на 100 *мл*), т. е. 1,63 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса.

В течение девяти часов, прошедших с момента введения препарата и, следовательно, с самого начала записи, т. е. с первого же часа опыта, тепловыделение стало вполне равномерным и дало график типа *R* [3, 28], представляющий собой совершенно ровную горизонтальную линию. На протяжении этой фазы — мы будем называть такой термогенез урегулированным или выравненным — не наблюдается ни следа тех колебаний, которые всегда так хорошо заметны на нормальных термограммах. Отрезок графика *AB* соответствует конечной фазе этого периода равномерного тепловыделения. Затем на участке *BC* (на девятом часу опыта) мы снова обнаруживаем возникновение неправильностей термогенеза: наступает новая фаза, которую мы назовем термогенетическим пробуждением*.

* В таких малых дозах ларгактил не снимает у объекта ни чувствительности, ни подвижности, вследствие чего в интересах точности это состояние определяется здесь как «термогенетическое пробуждение» в отличие от пробуждения, которым завершается анестезия.

В течение следующего часа пробуждение оказывается лишь частичным, и на участке *CDE* кривая термогенеза снова снижается. Но по истечении десятого часа пробуждение становится полным, и опять восстанавливается колеблющийся термогенез обычного типа *W* [3, 28, 29]. Животное возвращается к своему нормальному состоянию.

Следует отметить, что график приобретает характер ровной горизонтальной линии *AB* при тепловыделении, равном 9,5 *кал/час*, т. е. 6,3 *кал/час* на 1 *г* веса животного,— уровень, который определенно приближается к минимальным значениям нормального термогенеза (он только на 10% ниже его средней величины). Итак, влияние ларгактила сводится главным образом не к снижению термогенеза, а скорее к его урегулированию: оно снимает все пики, выдающиеся над уровнем основания

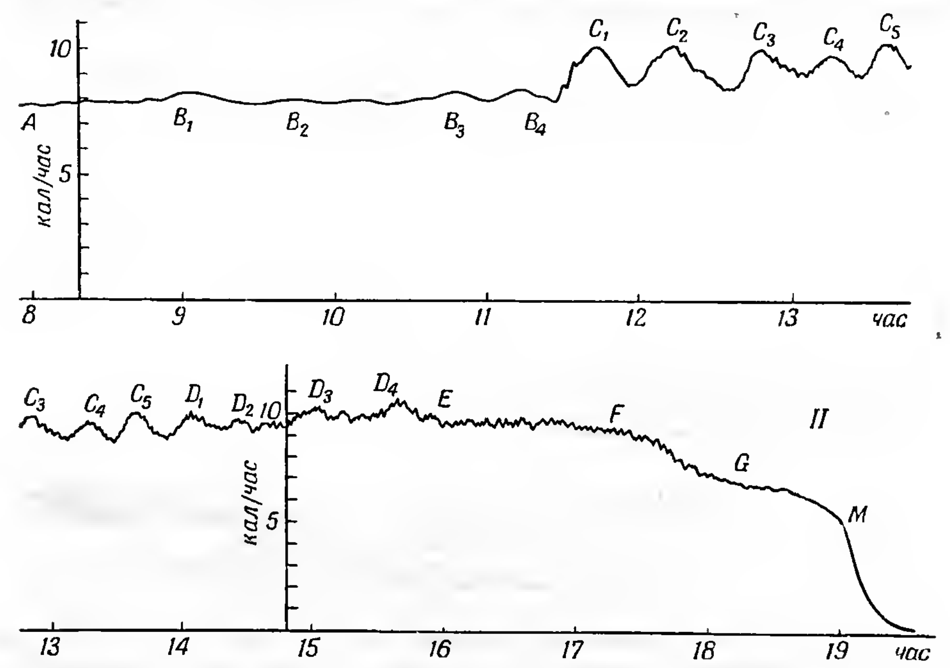


Рис. 3. Термограммы мышонка, имевшего в начале опыта возраст 24 часа и вес 1,27 *г* и получившего дозу ларгактила, равную 1 *мкг* (т. е. 0,8 *мкг* на 1 *г* веса).

I — запись с 8-го по 13-й час опыта; B_1B_4 — первая (предварительная) фаза термогенетического пробуждения; C_1C_4 — вторая фаза: периодические колебания; *II* — продолжение той же записи с 13-го по 19-й час; D_1D_4 — третья фаза: неправильные колебания; *EFG* — снижение тепловыделения; *M* — смерть. Температура 37,1°.

графика, не изменяя самого уровня. Этот факт подтверждает наблюдение Декура [5, 6], согласно которому малые дозы ларгактила лишь в незначительной степени изменяют основной обмен тканей и клеточное дыхание.

На рис. 3 представлена термограмма мышонка возрастом 24 часа и весом 1,27 *г*, которому была введена доза ларгактила, равная 1 *мкг* (1 γ), т. е. 0,8 *мкг* на 1 *г* веса (доза, вдвое меньшая, чем та, при которой была получена термограмма рис. 2). Даже эта чрезвычайно низкая доза привела к почти полной стабилизации термогенеза, длившейся в течение 11 часов, если не считать слабых волнообразных колебаний B_1B_2, B_3 и B_4, возникающих по истечении девятого часа. В это время тепловыделение равно приблизительно 7,8 *кал/час*, т. е. 6,2 *кал/час/г*. Термогенетическое пробуждение происходит на 11 часу опыта — на участке B_4C_1 —

и обнаруживается появлением правильных волнообразных колебаний C_1, C_2, C_3 типа *P* с периодом около 25 минут и амплитудой 2 *кал/час* при максимуме, равном 8 *кал/час/г*. Через 15 часов (кривая *II* на рис. 3) наиболее крупные волнообразные изгибы кривой исчезают, сохраняются только мелкие неправильные колебания типа *W* (*EF*). Через 17 часов происходит все более и более крутое падение термогенеза (*FG*), и на 19 часу опыта животное погибает (точка *M*). Поскольку смерть животного наступает в нормальные сроки, ее нельзя приписать здесь влиянию хлорпромазина. Итак, в этом опыте доза ларгактила, равная 0,8 *мкг*, оказалась достаточной для того, чтобы урегулировать термогенез на срок продолжительностью 11 часов и сделать действие препарата ощутимым вплоть до 15-го часа опыта.

Термограмма, изображенная на рис. 4, получена для мышонка возрастом 24 часа и весом 1,15 *г*, которому была введена доза ларгактила, равная 1 γ, т. е. 0,86 *мкг* на 1 *г* веса. Эта доза, такая же как и в предыдущем опыте,

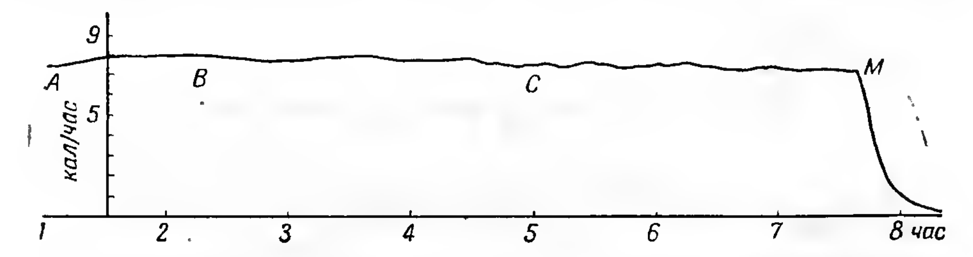


Рис. 4. Термограмма мышонка возрастом 24 часа и весом 1,15 *г*, получившего 0,86 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса. Температура 37.1°. *M* — смерть.

оказалась достаточной для того, чтобы полностью урегулировать термогенез мышонка (тип *R*) на уровне 7,8 *кал/час*, т. е. 6,8 *кал/час/г*. Однако животное погибло здесь уже по истечении 8 часов, еще до термогенетического пробуждения, в момент, соответствующий точке *M*. Отметим в данном случае внезапность остановки термогенеза (*M*), которой здесь не предшествовала какая бы то ни было предварительная фаза снижения тепловыделения в противоположность тому, что можно видеть на рис. 3 (кривая *II*), рис. 5 (кривая *II*) и рис. 6. Это ставит нас перед новым фактом: при 37° нам неоднократно приходилось наблюдать случаи преждевременной смерти мышат при введении им доз ларгактила порядка миллионных грамма, т. е. гораздо меньших, чем те дозы, которые обычно считаются летальными для взрослых особей, именно — дозы порядка 75 *мг* на 1 *кг* веса. Это приводит к экспериментальным затруднениям при опытах с новорожденными животными, так как у них токсическая зона лежит гораздо ближе к зоне активности препарата, чем у взрослых особей. Следует, наконец, считаться и со значительными индивидуальными различиями.

На рис. 5 представлена термограмма мышонка, возраст которого в начале опыта был равен 12 часам, а вес 1,24 *г*. Он получил 1 γ, т. е. 0,8 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса. Рис. 5 со всей очевидностью показывает, что эта доза, почти равная предыдущей (рис. 4), дала на этот раз значительно меньший эффект. Урегулирование тепловыделения было неполным; в течение 14 часов возникали пароксизмы *A*, *D*, D_1, D_2, D_3 с амплитудой около 11,5 *кал/час* (т. е. 9,2 *кал/час/г*), разделенные плоскими участками на уровне 9 *кал/час* (т. е. 7,2 *кал/час/г*), продолжительностью приблизи-

тельно 1 *час* каждый. Наблюдающиеся здесь пароксизмы относятся к сложному асимметрическому типу, который при описании термограмм некоторых насекомых [3, 28] мы назвали типом *T*. Не полностью урегулированный режим (мы обозначим его как *TR*) длится в течение 14 *час*, а затем возвращается к норме (*GH* на кривой *II* рис. 5). Через 16 *час* наступает окончательная депрессия термогенеза (*HM*), приводящая к смерти. Однако наступление смерти не следует приписывать здесь действию ларгактила, поскольку переживание в течение 18 *час* соответствует нормальной продолжительности жизни животных в условиях опыта.

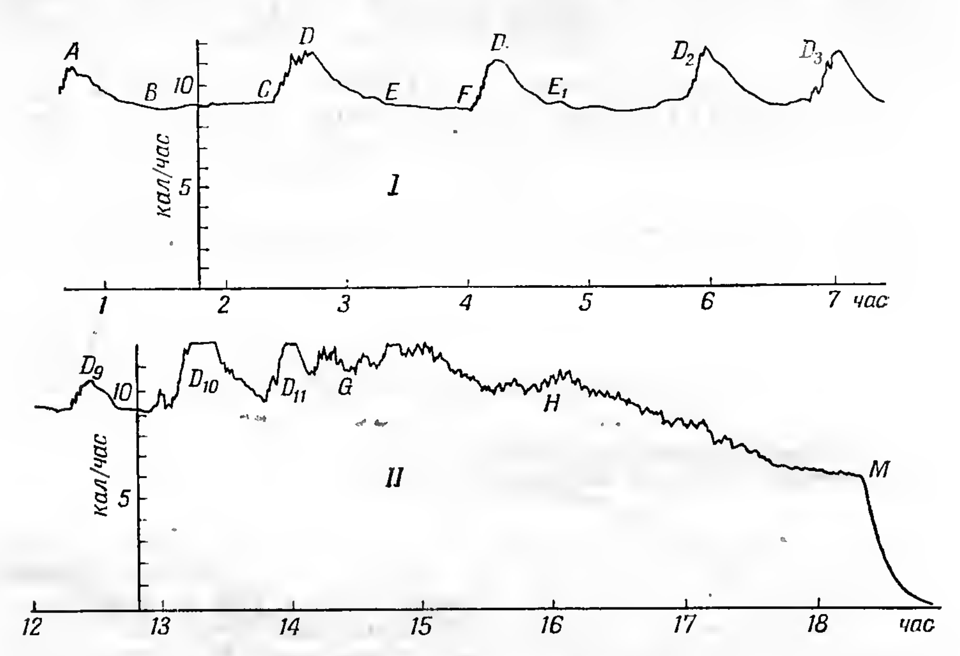


Рис. 5. Термограммы мышонка, который в начале опыта имел возраст 12 часов и вес 1,24 *г* и которому была дана доза ларгактила, соответствующая 0,8 *мкг* на 1 *г* веса. *I* — начало опыта — с 1-го по 7-й час; *II* — конец опыта — с 12-го часа до наступления смерти на 19-м часу (*M*). Температура 37,1°.

Таким образом, при одинаковых дозах препарата животное, термограмма которого представлена на рис. 5, оказалось значительно менее чувствительным к ларгактилу, чем в случаях, приведенных на рис. 3 и 4.

Чтобы устранить вмешательство таких индивидуальных различий, можно сравнивать влияние, оказываемое на одно и то же животное последовательно вводимыми дозами препарата. В начале опыта (рис. 6) животное получило каплю раствора ларгактила, разведенного до концентрации 0,001%, т. е. дозу, равную 0,5 *мкг*. Подопытный мышонок был в возрасте 12 часов и весил 1,47 *г*; эта доза, следовательно, соответствует 0,35 *мкг* на 1 *г* веса животного. Такая доза очень мала и практически не дает никакого эффекта, в связи с чем график *AB* сохраняет вполне нормальный характер. По истечении 75 *мин* животное было извлечено из калориметра и ему была дана вторая капля того же 0,001%-ного раствора. Таким образом, поглощенная мышонком доза препарата составляет в целом 0,7 *мкг* на 1 *г* живой массы. На этот раз результат получился весьма четким: на участке кривой *CD* вплоть до 3-го часа опыта наблю-

дается полная урегулированность тепловыделения, которое держится на уровне 8 *кал/час* (т. е. 5,4 *кал/час/г*). Затем на участке *DE* происходит термогенетическое пробуждение, причем вплоть до 5-го часа включительно кривая сохраняет волнообразный характер. По прошествии 6-го часа на участке кривой *HJM* наступает депрессия термогенеза, которая приводит к смерти (*M*) на 8-м часу опыта, т. е. преждевременно.

В тех случаях, когда препарат, как в только что описанном опыте, вводят последовательными дозами, необходимо, чтобы эти дозы следовали друг за другом достаточно быстро — самое большее через двухчасовые интервалы. Если этого не делать, то будет иметь место эффект привыкания

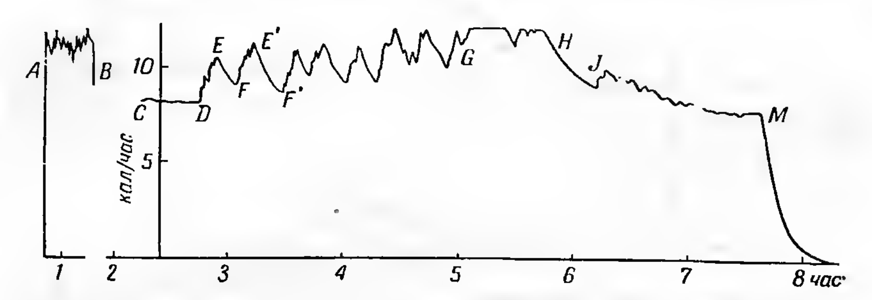


Рис. 6. Термограммы мышонка, имевшего в начале опыта возраст 12 часов и вес 1,47 *г*. В период, соответствующий участку кривой *AB*, животному была дана капля раствора, содержащего 0,5 *мкг* ларгактила, т. е. 0,35 *мкг* на 1 *г* веса.

График *AB* сохранил нормальный характер. Через полтора часа животное получило вторую каплю того же раствора, т. е. в целом — 1 *мкг* ларгактила, или 0,7 *мкг* на 1 *г* веса; *CD* — фаза урегулированного термогенеза; *DEFG* — термогенетическое пробуждение. Температура 37,1°.

и влияние препарата будет становиться все менее и менее эффективным. Чтобы наблюдать его полное действие, вся доза должна быть введена в один прием.

Проведенные опыты свидетельствуют о том, что при температуре окружающей среды 37° ларгактил оказывает на термогенез новорожденного мышонка вполне определенное действие, которое проявляется при введении препарата внутрь, начиная с дозы 0,7 *мкг* на 1 *г* массы животного. В дозах от 0,8 до 1,6 *мкг* ларгактил дает полную выравненность термогенеза, которая может поддерживаться в течение 9 часов, после чего в той или иной мере возобновляются колебания тепловыделения (полупробуждение). Этот переходный режим может длиться еще несколько часов. Затем происходит полное термогенетическое пробуждение, т. е. тепловыделение снова приобретает нормальный характер, которому свойственны неправильные (*W*) или периодические (*P*) колебания. При введении ларгактила наблюдаются, начиная с дозы в 0,7 *мкг*, отдельные летальные случаи. Дозы ниже 0,5 *мкг* не оказывают на тепловыделение регулирующего влияния, но могут вызвать появление правильных колебаний типа *P*. В табл. 1 мы даем сводку изложенных выше результатов.

Если опыты ведутся при температурах окружающей среды, превышающих 37,1°, то животное погибает, пройдя через фазу нарушений термогенеза, которым мы дали название «гипертермических колебаний» [3, 29].

При температурах ниже 37° нужно брать большие дозы хлорпромазина, для того чтобы он мог оказать влияние на термогенез мышат. Вместе с тем индивидуальные различия, заметные уже при 37°, при более низких

Таблица 1

Влияние ларгактила на термогенез мышат в возрасте от 12 до 48 часов при 37,1°

Доза, *мкг* на 1 *г* живой массы	Продолжительность, *час*		Депрессия, %	Продолжительность жизни после введения препарата, *час*	Номер рисунка
	полной урегулированности термогенеза (*R*)	переходной фазы (полупробуждения, или волнообразных колебаний *P*)			
3,3	—	—	—	1	
1,7	5	—	20	5	
1,6	9	1	15	a	2
0,86	8	—	20	8	4
0,8	9	6	20	19	3
0,8	1	13	20	18	5
0,7	2	5	25	8	6
0,35	0	0	0	a	6

[a] Неопределенная продолжительность.

температурах становятся более резкими, и причина этого явления вполне понятна. Поскольку при 37° организм находится в оптимальном состоянии, постольку в таких условиях опыта от него ничего больше не требуется, как оставаться с термической точки зрения пассивным. При температурах же ниже 37° некоторые экземпляры животных продолжают сохранять эту пассивность, вследствие чего температура их тела снижается и термогенез падает до очень низкого уровня (например, при 20° до 1 *кал/час/г*). Другие же начинают реагировать на пониженную температуру и удерживают свое тепловыделение на более высоком уровне (например, при 21° на уровне 4 *кал/час/г*). Помимо других проявлений индивидуальных колебаний, мы в этом случае имеем дело с влиянием еще одного фактора, способствующего появлению различий, а именно с раньше или позже возникающей и более или менее ярко выраженной способностью к гомеотермическим реакциям.

Так, при 20° кривая тепловыделения у некоторых объектов прогрессивно снижается, а затем стабилизируется на очень низком уровне (1—1,2 *кал/час/г*), причем график характеризуется в этом случае наличием волнообразных колебаний с большим периодом и малой амплитудой (*AB* на кривой *II* рис. 7). Не теряя чувствительности (способность реагировать на прикосновение еще сохраняется), животное впадает в оцепенение, тело его охлаждается. Вместе с тем в таком состоянии оно в меньшей степени поддается влиянию токсических воздействий и переносит большие дозы ларгактила*. Если, например, ввести животному ларгактил в количестве 17 *мкг* на 1 *г* живой массы, то через два часа тепловыделение упадет до 0,7 *кал/час* (*CD* на кривой *I* рис. 7) и станет совершенно равномерным. Спустя 18 часов оно снизится до 0,55 *кал/час*. Однако животное

* Эти данные подтверждают замечание, сделанное в свое время Бернаром [2, 5], который указывал, что животные и растения, находящиеся в состоянии оцепенения, или анестезии, проявляют устойчивость по отношению к воздействиям, которые были бы для них смертельными в состоянии более активной жизни.

остается при этом вполне жизнеспособным, и благодаря замедленному темпу жизненных процессов и крайней экономичности такого режима продолжительность его жизни, по-видимому, даже увеличивается.

У других экземпляров при температуре 21° среднее тепловыделение все еще продолжает держаться на уровне порядка 4 *кал/час/г*. В этом случае животные сохраняют по отношению к ларгактилу большую чувствительность: доза в 3 *мкг* на 1 *г* веса оказывается достаточной для того, чтобы полностью выравнять термогенез. Однако такой уровень чувствительности все-таки ниже, чем тот, который наблюдается при 37°,

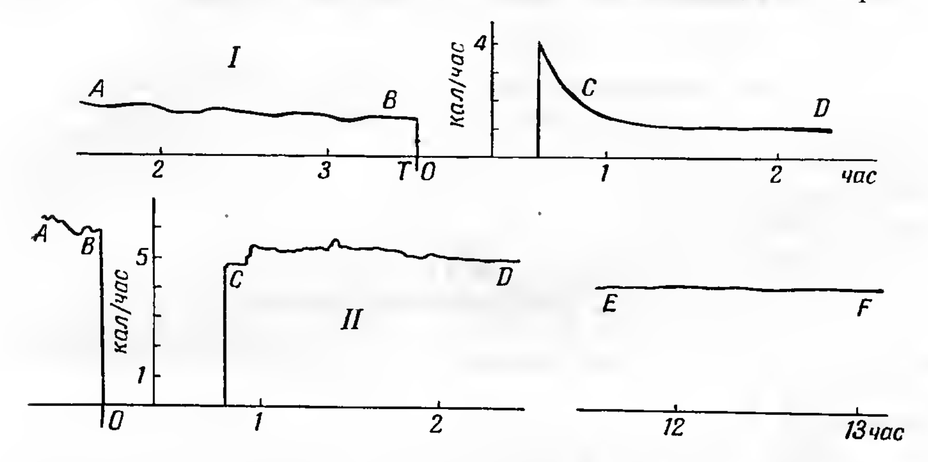


Рис. 7. Термограммы мышат возрастом 24 часа и весом 1,45 *г*, получивших внутрь по 17 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса.

I — при 19,8°; *II* — при 30,8°; *AB* — нормальный график; *CD* — график в течение первых 2 *час* после введения раствора ларгактила; *EF* — график, соответствующий периоду с 12-го по 13-й час.

так как доза 1,7 *мкг* на 1 *г* веса животного при 21° не приводит к выравниванию тепловыделения. Даже в этом благоприятном случае для получения сравнимых результатов необходимо при 21° вводить животным дозу, в 4 раза превышающую ту, которая является достаточной при 37°.

Эти наблюдения могут быть сближены с теми, которые были сделаны Джелинео [7—9] при опытах с крысами. Если поместить самку крысы в жестяную трубу с обогревом, обеспечивающим градиент температур, животное будет держаться в зоне от 27 до 32°. Но когда приходит время выводить крысят, она устраивает гнездо в зоне температур от 15 до 19°. При этих температурах новорожденные крысята впадают в состояние, подобное зимней спячке. Так как обмен веществ совершается при этом на уровне режима экономии, то у них возрастают и сопротивляемость организма и возможность переживания.

Рис. 7,*II* с очевидностью выявляет другой факт: при 30,8° ларгактил действует не так быстро, как при 37°. Несмотря на введение животному большой дозы препарата (17 *мкг* на 1 *г* веса), полное выравнивание термогенеза наступило в этом случае только через два часа. В дальнейшем график сохранял равномерный характер в течение более 20 *час*, при этом без каких бы то ни было изменений, за исключением небольшого снижения тепловыделения, которое с 4 *кал/час/г* до введения ларгактила дошло через два часа до 3,4 *кал/час/г*, а через 20 *час* до 2,4 *кал/час/г*.

Мы уже подчеркивали, что для того, чтобы введенная животному доза могла проявить свое полное действие, она должна быть дана ему

в один прием. В другом опыте, при 30,8°, ларгактил давался постепенно, а именно (в *мкг* на 1 *г* веса): сначала — 2,85, затем, через 18 *час*, снова — 2,85, еще через 5 часов — 5,7 и, наконец, по истечении 19 часов — еще раз 5,7. Таким образом, за 48 часов животное получило 17,1 *мкг* препарата на 1 *г* веса. Однако, несмотря на такую большую в целом дозу, термограмма осталась почти не измененной. Здесь имеет место явление привыкания, на которое уже указывалось выше. Первая доза, составлявшая 2,85 *мкг/г*, при температуре опыта (30,8°) была недостаточной для выравнивания тепловыделения, но она предохранила животное от действия следующих доз.

4. *Влияние ларгактила на термогенез прорастающих зерен пшеницы*

В ряде предыдущих публикаций [23, 24, 27] мы описали те фазы, через которые проходит термогенез семян злаков и других культурных растений в процессе прорастания.

На рис. 8 приведены результаты, полученные при 25° для 22 зерен пшеницы сорта Акадия общим весом 1 *г*, увлажненных 1 *мл* воды. После фазы физико-химического термогенеза и мертвого периода [23, 24], через 8 часов, считая с момента увлажнения зерен, наступила фаза биологического термогенеза, соответствующая прорастанию в собственном смысле

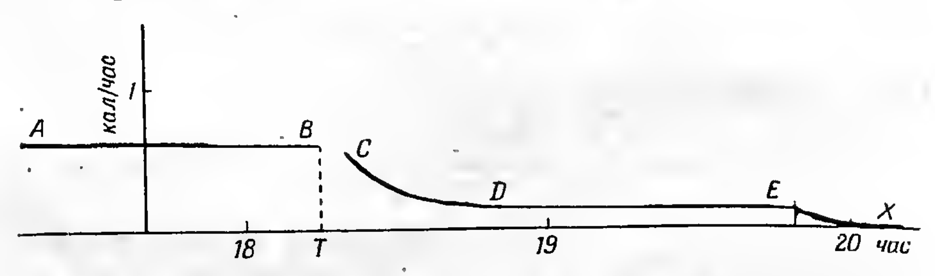


Рис. 8. Влияние ларгактила на биологический термогенез прорастающего зерна; 1 *г* пшеницы сорта Акадия (22 зерна) при 25° был увлажнен 1,3 *мл* воды. На 18-м часу опыта зерно было дополнительно увлажнено раствором, содержавшим 40 *мкг* ларгактила.

CDE — депрессия термогенеза; *X* — проверка экспериментального нуля.

слова. На 18-м часу опыта тепловыделение составляло 0,65 *кал/час* (*AB* на рис. 8). В это время зерна были смочены 1 *мл* раствора, содержащего 40 *мкг* ларгактила. Результат сказался быстро — уже через час тепловыделение снизилось до 0,15 *кал/час* (*CDE* на рис. 7), т. е. на 23% по сравнению с предшествующей величиной. В этот момент концентрация ларгактила в живом материале составляла 27 *мкг* на 1 *г*, т. е. была равна 1 : 37 000. Эти цифры правильны лишь по отношению к зернам, начинающим прорастать. Если проделать тот же опыт, но с проростками, находящимися на более поздней стадии развития, тогда для снижения термогенеза в тех же пропорциях дозы ларгактила должны быть увеличены.

Эти результаты находятся в соответствии с данными Декура и Ангера [5, 6], которые показали, что ларгактил, начиная с концентрации 1 : 50 000, задерживает рост корешков лука и чеснока. Те же авторы наблюдали тормозящее влияние ларгактила на деления яйцеклетки морского ежа, начиная с концентрации 1 : 640 000, а также на движение

инфузорий (Tetrahymenea piriformis), начиная с концентрации 1 : 300 000. Таким образом, опыты продемонстрировали, с одной стороны, общность наркобиотического действия хлорпромазина на все живые клетки, а с другой стороны, существование значительных различий в чувствительности тех или иных объектов исследования к этому наркотику.

Большие различия в действии ларгактила могут быть отмечены и с точки зрения самого характера действия. Например, в случае пшеницы не приходится говорить об эффекте выравнивания термогенеза, поскольку он и без того является совершенно равномерным. Поэтому в данном случае и не может иметь места тот эффект снятия мелких колебаний, которому подвергается под действием ларгактила кривая тепловыделения мышонка; сказывается здесь только то депрессивное влияние, в котором и заключается общий наркобиотический эффект ларгактила, отмеченный Декуром.

Термогенез прорастания может быть легко изменен в том или другом направлении под действием небольших доз разных химических веществ. Мы отмечали, например, что он может быть остановлен действием этилового спирта или подвергнуться стимуляции индолилуксусной кислотой [24, 27]. «Клетка,— замечает Декур,— тем более устойчива, чем медленнее осуществляются в ней репродуктивные процессы и чем ниже свойственный ей уровень синтетических процессов» [5]. В пределах одного и того же органа мы отметили существование градиентов чувствительности к физическим и химическим воздействиям, причем максимум этой чувствительности всегда совпадал с меристемами, находящимися в состоянии деления [25, 26]. Таким образом, в целом эти градиенты чувствительности совпадают с градиентами термогенеза.

Обобщая, можно сказать, что новорожденные мышата, выдерживаемые при температуре 37°, являются по сравнению с другими живыми объектами особенно чувствительными к действию хлорпромазина. По отношению к другому производному фенотиазина — фенергану — их чувствительность гораздо ниже, а характер действия этого препарата на мышат значительно отличается от действия хлорпромазина.

5. *Действие фенергана*

Термограммы, воспроизведенные на рис. 9, получены для мышонка возрастом 24 часа и весом 1,06 *г*, которому была введена внутрь доза хлорида прометазина (фенергана), равная 0,5 *мг* (т. е. 0,47 *мг/г*). Термограммы указывают на то, что термогенез выравнялся под влиянием препарата лишь частично, так как на кривой тепловыделения сохранились мелкие зубцы; эта кривая ни на одном участке не стала такой ровной, как под действием ларгактила. По истечении третьего часа опыта колебания увеличиваются (*B*). Через 16 часов они теснее сближаются друг с другом (*E*). Смерть наступает на 21-м часу, после финальной фазы депрессии *FG*. Смерть не может быть приписана здесь действию препарата, поскольку продолжительность жизни животного укладывается в обычные для эксперимента границы. Из термограмм видно, что за время от начала до конца опыта тепловыделение снизилось с 9,5 до 6 *кал/час*. При этом в начале опыта фенерган не оказал на термогенез депрессивного влияния а вызвал лишь неполное его выравнивание. В результате полученная термограмма оказалась совершенно отличной от графиков, которые получались под действием ларгактила, да и количества препарата, вводившиеся животным, были совсем другого порядка. Дозы ларгактила, с которыми мы оперировали при 37°, составляли от 0,6 до 1,6 *мкг* на 1 *г* живой

массы. Что касается фенергана, то для того, чтобы выявить реакцию на этот препарат со стороны животного, приходилось брать дозы от 360 до 600 *мкг* на 1 *г* веса, т. е. дозы в 600 раз большие. Если активность фенергана значительно ниже активности ларгактила, то можно сказать то же самое и о его токсичности: для того чтобы вызвать смертельный эффект, необходимы дозы, превышающие 0,5 *мг/г*.

Курвуазье с сотрудниками [4] показали, что у взрослых мышей доза фенергана, приводящая при даче препарата внутрь к 50% летальности, составляет 125 *мг/кг*. Таким образом, токсичность фенергана для новорожденных животных в 5 раз выше, чем для взрослых.

Следует, кроме того, учитывать здесь и большие индивидуальные различия в чувствительности животных. Однако мы можем устранить

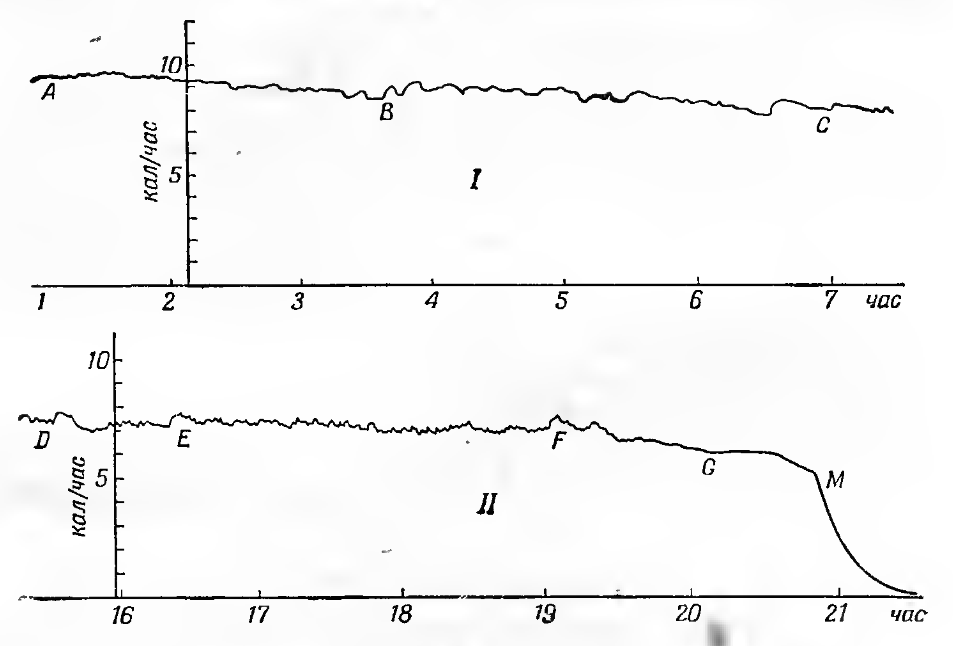


Рис. 9. Термограммы мышонка весом 1,06 *г* и возрастом 24 часа, получившего внутрь 0,5 *мг* фенергана, т. е. 0,47 *мг/г*.

I — начало опыта; *AB* — фаза неполной урегулированности термогенеза; *II* — конец опыта: *FG* — предсмертная депрессия; *M* — смерть. Температура 37,1°.

влияние этих различий, если будем сравнивать реакции одного и того же животного при последовательном введении ему отдельных доз препарата. В опыте, представленном на рис. 10 (кривая *I*), животному было дано вначале (*A*) 0,4 *мг* фенергана (т. е. 8 капель раствора, содержащего 1 *мг* фенергана на 1 *мл* воды), затем еще две капли, т. е. всего 0,5 *мг*, и наконец (*E*) еще 3 капли, т. е. в целом 0,65 *мг*. Вес животного был равен 1,37 *г*, и, следовательно, эти дозы соответствуют 290, 360 и 460 *мкг* на 1 *г*.

Как видно из рис. 10, действие первой дозы было ничтожно малым, поскольку участок кривой *AB* сохранил почти нормальный характер. Вторая доза повлекла за собой небольшое изменение термограммы (участок *CD*). И, наконец, третья доза дала очень четко выраженный результат: она совершенно устранила все колебания кривой и привела к возникновению графика выпуклой формы *EFG*, ход которого на десятом часу опыта прервался в связи со смертью (точка *M*). Таким образом, минималь-

ная эффективная доза фенергана составляет приблизительно около 400 *мкг*. Кривая *II* на рис. 10 показывает, что доза в 520 *мкг* привела к урегулированию тепловыделения на срок до полутора часов.

Качественные различия в фармакодинамическом действии фенергана и ларгактила хорошо известны и получают широкое и разнообразное использование, причем первый употребляется в качестве антигистаминного препарата, а второй — как жаропонижающее и успокаивающее [1,4—6, 10—12, 14, 17—19, 32, 33]. При изучении термограмм мы находим в них новые возможности для сравнения действия этих препаратов как с количественной, так и с качественной точки зрения. Со стороны своего регулирующего влияния на тепловыделение ларгактил при

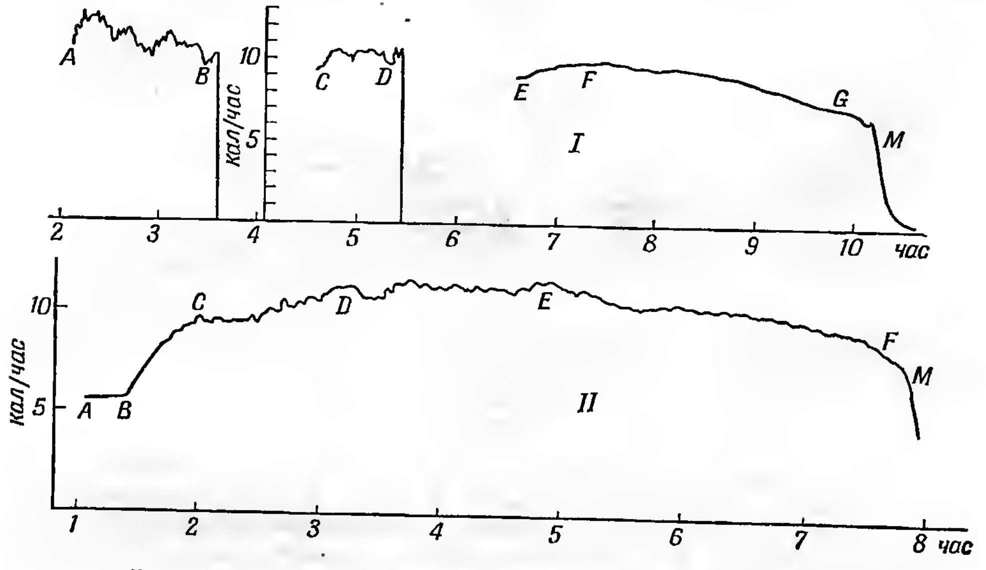


Рис. 10. Влияние фенергана на термограммы мышат при 37,1°.

I — термограмма особи весом 1,37 *г*, получившей внутрь фенерган в количестве 0,4 *мг* (участок кривой *AB*), 0,5 *мг* (участок *CD*) и затем 0,65 *мг* (участок *EF*), т. е. соответственно 290, 360 и 460 *мкг* фенергана на 1 *г* веса; *II* — термограмма особи весом 1,43 *г*, которой было дано в один прием 520 *мкг* фенергана на 1 *г* веса. *AB* — фаза урегулированного термогенеза; *BCD* — термогенетическое пробуждение; *M* — смерть.

37° приблизительно в 600 раз активнее, чем фенерган. При сравнении же самого характера тех изменений, которым подвергаются термограммы, выявляются и качественные различия. Например, фенерган при использовании его в минимальных активных дозах не дает полного выравнивания кривой тепловыделения — на ней сохраняются мельчайшие колебания уровня, характеризующиеся резкими обрывистыми контурами и наличием тонких пик с амплитудой порядка десятых калории в час и с пятиминутной продолжительностью, т. е. колебания, соответствующие в целом величинам тепловыделения порядка сотых калории (см. рис. 9).

Кривые термогенеза, отличающиеся этой своеобразной морфологией, приобретаемой ими под влиянием фенергана, мы будем называть кривыми типа *Ph*. Из приведенных данных мы видим, что анализ изменений характера тепловыделения дает возможность выявить некоторые новые специфические черты фармакодинамического действия препарата. Не подлежит сомнению, что никакие другие приемы измерения тепловыделения, будь то прямая калориметрия или калориметрия косвенная, основанная

на измерениях дыхательного обмена и оперирующая рядом последовательно определяемых величин, не в состоянии дать такого рода характеристики термогенеза. Это может быть сделано только методом непрерывной записи, обнаруживающим малейшие колебания тепловыделения.

Существенные различия в действии фенергана и ларгактила, о которых мы только что говорили, связаны, по-видимому, с тем, что в молекулу второго из этих веществ входит атом хлора в положении 3. В самом деле, формулы прометазина и хлорпромазина, хлоргидратами которых являются соответственно и фенерган и ларгактил, имеют следующий вид:

Прометазин
(3277 RP)

S

N

$CH_2-CH(CH_3)-N(CH_3)_2$

Хлорпромазин
(4560 RP)

Cl S

N

$(CH_2)_3-N(CH_3)_2$

Таким образом, замещение водорода хлором оказывается здесь достаточным для того, чтобы сообщить второму из этих веществ способность оказывать на термогенез влияние, гораздо более интенсивное с количественной стороны и отличное со стороны качественной. Как это ни парадоксально, но среди соединений, принадлежащих к совсем другому химическому семейству, можно найти вещество, которое в отношении некоторых своих свойств ближе к свойствам ларгактила, чем другие производные фенотиазина.

6. Влияние нембутала

Ранее в одной из своих работ [30] мы показали, какое влияние на термогенез мышат оказывает нембутал. Удалось установить, что введение мышатам нембутала приводит к урегулированию тепловыделения, причем оно может сохранять приобретенный таким путем равномерный характер в течение 15 дней и более. Вслед за этим наступает термогенетическое пробуждение и возобновляются колебания кривой. Подобные явления вполне аналогичны тем, на которые мы указывали выше при описании влияния на термогенез ларгактила. Однако между двумя этими веществами выявляются значительные различия в отношении величины тех доз, которые надлежит применять для урегулирования тепловыделения, а также и в отношении продолжительности депрессии, сопутствующей этому урегулированию.

На рис. 11 приведена термограмма мышонка, возраст которого в момент начала опыта был равен 24 часам, а вес 1,44 *г*. Животное получило внутрь 1 *мг* нембутала. Опыт велся при 37,1°. Возникновение колебаний

началось к концу периода урегулированного тепловыделения, который длился около 12 часов. На термограмме ему соответствует ровный горизонтальный участок, лежащий на уровне 8,5 *кал/час* (т. е. 5,9 *кал/час/г*). Конец этого горизонтального участка расположен между точками *A* и *A'*.

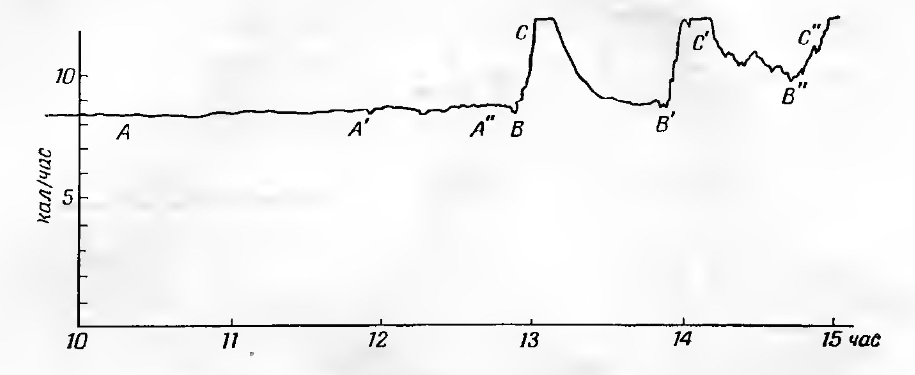


Рис. 11. Термограмма мышонка, имевшего в начале опыта возраст 24 часа и вес 1,44 *г* и получившего внутрь 1 *мг* нембутала, т. е. 0,7 *мг/г*.

AA' — конечная часть фазы полностью урегулированного термогенеза; *A' A''* — начало возобновления колебаний (по истечении 12-го часа); *BC* — термогенетическое пробуждение на 13-м часу опыта, за которым снова следует временное падение термогенеза *B'*. Температура 37,1°.

Позже, между 12-ю и 13-ю часами, на участке *A' A''* снова появляются слабые колебания. Затем, на 13-м часу опыта, на участке кривой *BC* обнаруживаются признаки термогенетического пробуждения, дающего

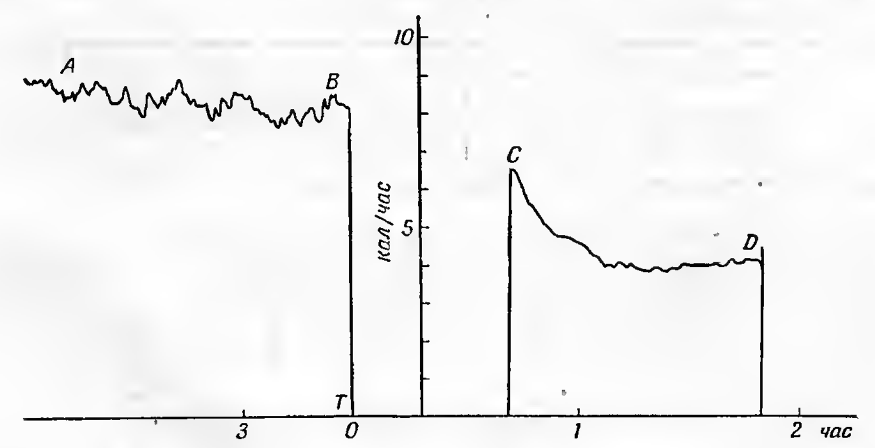


Рис. 12. Термогенез мышонка возрастом 24 часа и весом 1,17 *г*. Температура опыта 25°.

AB — график нормального термогенеза; *CD* — после введения животному 86 *мкг* нембутала на 1 *г* веса.

первый максимум *C*, за которым следует падение *CB'*. Начиная с 14-го часа на участке кривой *B'C'* колебания становятся более резкими, и животное возвращается к нормальному термогенезу с его обычными колебаниями.

На рис. 12 (*AB*) представлен нормальный график, полученный при 25° для мышонка возрастом 24 часа и весом 1,17 *г* на третьем часу пребывания его в микрокалориметрической камере. В момент *BT* животному была

дана доза нембутала, составляющая 86 *мкг* на 1 *г* веса. В результате возникла кривая *CD*, указывающая на то, что среднее значение тепловыделения упало на 53%, но что выравнивание его получилось неполным. Таким образом, примененная в данном случае доза была весьма эффективной в смысле подавления термогенеза, но она оказалась ниже того порога, которым определяется эффект выравнивания тепловыделения.

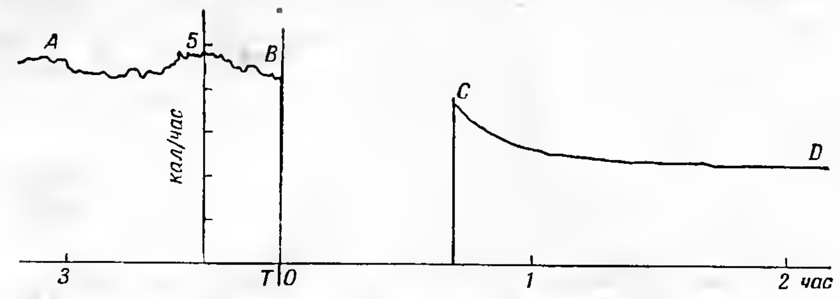


Рис. 13. Термогенез мышонка возрастом 24 часа и весом 1,45 *г*. Температура опыта 25°.

AB — график нормального термогенеза; *CD* — после введения животному 140 *мкг* нембутала на 1 *г* веса.

В случае, представленном на рис. 13, доза составляла 140 *мкг* на 1 *г* веса. Результат получил отражение в форме кривой *CD*, свидетельствующей о полной урегулированности термогенеза при одновременном падении его на 50%.

Таблица 2

Влияние нембутала на термогенез мышат в возрасте от 12 до 48 *час*

Доза, *мкг* на 1 *г*	Продолжительность, *час*: полной урегулированности термогенеза	Продолжительность, *час*: переходной фазы	Депрессия, %	Продолжительность жизни после введения препарата, *час*	Температура, °С	Номер рисунка [б]
950	13	9	32	42	32	(3)
800	16	3	50	37	32	(2)
700	2	20	25	37	32	(4)
700	12	2	25	а	37	11
400	24+	—	60	а	20	—
175	24+	—	70	а	20	—
140	3+	—	50	а	25	13
100	7	13+	64	а		—
80	0	2+	40	а	25	12
70	0	20	0	а	20	—
40	0	1	10	а	25	17

[а] Неопределенная продолжительность.
[б] Цифры в скобках — номера рисунков из статьи [30].

Табл. 2 дает возможность сравнить результаты опытов, представленных на рис. 11—13 и 17 этого раздела, а также на рис. 2—4 ранее опубликованной статьи [30].

Во всех этих опытах животные оставались живыми неопределенно долгое время. И, действительно, токсичность нембутала невелика, поскольку и в другом случае объект, получивший большую дозу нембутала — 2,2 *мг/г*, прожил после этого в калориметре 44 часа.

Если мы будем сравнивать между собой термограммы рис. 11 и 12 и термограммы рис. 2, 3 (кривая *I*) и 7, то в действии нембутала и ларгактила мы сможем отметить некоторые черты сходства: в обоих случаях имеется возможность получить полную урегулированность термогенеза, длящуюся в течение многих часов, и вслед за этим — термогенетическое пробуждение, сначала частичное, потом полное, а уже затем — возвращение к норме. Наряду с этим следует подчеркнуть и значительные различия.

1. Величины доз, которые следует применять, разного порядка. В то время как в случае ларгактила для получения урегулированного термогенеза при 37° на протяжении 9 часов достаточна доза величиной 0,8 *мкг* на 1 *г* веса животного, в случае нембутала для достижения равноценного эффекта надо ввести животному по крайней мере 400 *мкг* препарата на 1 *г*, т. е. в 500 раз больше. При 22° разница в величине доз меньше, но все-таки и при этой температуре для получения одинакового эффекта требуется доза нембутала в 33 раза большая, чем доза ларгактила (100 *мкг* вместо 3 *мкг*).

2. При дозах, приводящих к урегулированию термогенеза, нембутал вызывает сверх того значительную депрессию тепловыделения, снижая его по крайней мере на 25%, тогда как при введении ларгактила депрессия получается меньшей и не превышает примерно 15%.

3. В дозах, выравнивающих термогенез, нембутал оказывает анестезирующее действие: животное становится совершенно неподвижным и бесчувственным. В то же время при введении ларгактила оно сохраняет чувствительность и подвижность. Ларгактил только приводит его в состояние покоя.

4. Эффективность нембутала в противоположность ларгактилу увеличивается с падением окружающей температуры ниже 37°. Дозы нембутала, необходимые для получения данного эффекта, при 20° меньше, чем при 37°.

Эти факты указывают на известную независимость между явлением выравнивания тепловыделения, с одной стороны, и явлениями депрессии термогенеза и снятия чувствительности — с другой. Кроме того, эти же данные свидетельствуют о том, что температурный фактор может в зависимости от используемого препарата оказывать на эти процессы различное влияние.

7. Сравнение с пойкилотермами

Нами уже давалось описание термограмм многочисленных пойкилотермов, принадлежащих к самым разнообразным группам мира животных: к насекомым, многоножкам, ракообразным, моллюскам, червям, амфибиям и рептилиям [3, 28, 31]. У всех этих животных мы отметили наличие двух очень различных режимов термогенеза: режима экономии, характеризующегося слабым и равномерным тепловыделением, и режима активности, которому свойственно гораздо более высокое и вместе с тем колеблющееся тепловыделение. В этом отношении пойкилотермы резко отличаются от мышат, находящихся в нормальном состоянии (см. рис. 1), поскольку у последних тепловыделение всегда колеблется и в эти колебания никогда не включаются фазы равномерного термогенеза. Это позво-

ляет утверждать, что хотя в термогенезе новорожденного мышонка временно и выявляются отдельные черты, общие с пойкилотермами, например изменения термогенеза, осуществляющиеся в тех же направлениях, что и изменения температуры (см. рис. 1), однако мышонок все же не может быть отнесен к группе пойкилотермов, так как у него отсутствует одна из их существенных особенностей — наличие в термограммах ровных участков, соответствующих режиму экономии и включающихся в фазы спонтанных пароксизмов.

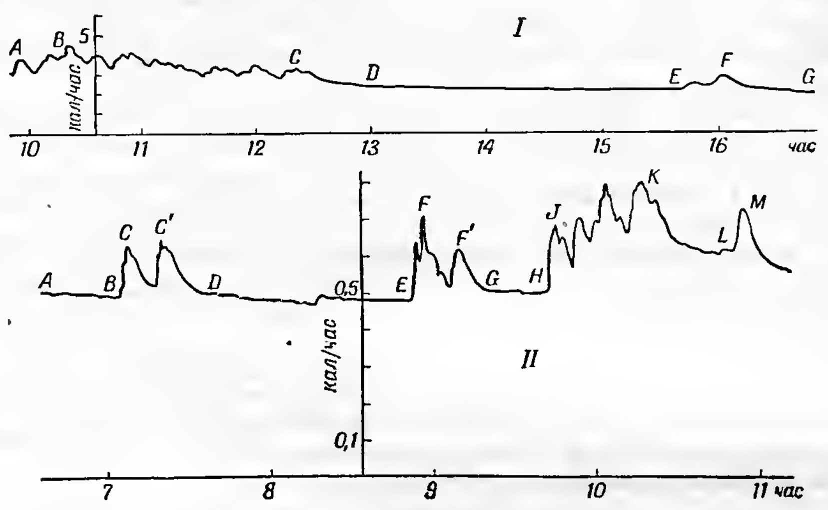


Рис. 14. *I* — Термограмма змеи *Storeria occipito-maculata* (Colubridae), весящей 2,85 *г*. Температура опыта 28°.

ABCD — фаза термогенетической активности; *DE* — фаза полностью урегулированного термогенеза (режим экономии); *EF* — термогенетическое пробуждение.

II — Термограмма хвостатой амфибии *Desmognatus fuscus*, весящей 1,05 *г*. Температура опыта 28°.

AB, *DE*, *GH* — фазы неполной урегулированности термогенеза, разделенные между собой термогенетическими пробуждениями (фазами активности *BCC'D*, *EFF'G*, *HJKLM*).

Однако в термограммах мышат, находящихся под воздействием нембутала или ларгактила, мы обнаружили появление таких фаз равномерного термогенеза, похожих на аналогичные фазы у холоднокровных животных и сменяющихся спонтанными термогенетическими пробуждениями. Поэтому мы сочли интересным сравнить термограммы мышат с термограммами настоящих пойкилотермов, которых мы брали для этой цели из систематических групп, близких к млекопитающим, т. е. из классов рептилий и амфибий.

На рис. 14 показана термограмма (кривая *I*), полученная при 28° для змеи *Storeria occipito-maculata*, весящей 2,85 *г*. На участке графика *ABCD* видна фаза активности, на участке *DE* — фаза термогенетического покоя, продолжающаяся два с половиной часа. Затем, на участке *EF*, происходит короткое спонтанное пробуждение, за которым следует новая фаза покоя *G*.

На рис. 14 (кривая *II*) воспроизведена термограмма хвостатой амфибии *Desmognatus fuscus*, весящей 1,05 *г*. Эта термограмма получена тоже при 28°. Участки графика *AB*, *DE* и *GH* соответствуют фазам покоя, разделенным спонтанными фазами термогенетических пароксизмов: *BCC'D*, *EFF'G*, *HJKLM*.

Если сравнить эти кривые с теми, которые приведены на рис. 2, 3, 5 и 11, то между ними обнаружится большое сходство как с точки зрения характера горизонтальных участков и пароксизмов, так и с точки зрения величины отношения максимумов к минимумам. Итак, под влиянием нембутала и ларгактила мышонок ведет себя в отношении термогенеза почти как пойкилотермное животное, что уже было отмечено Поповичем [22] и Джайа [10]. Значит ли это, что указанные вещества сообщают ему настоящую пойкилотермность? Конечно, нет, так как даже в этом состоянии он еще может сохранить способность к некоторым реакциям, которые напоминают попытки урегулирования термогенеза. Однако провести в данном случае границу между гомео- и пойкилотермностью действительно трудно, поскольку в настоящее время установлено, что некоторые пойкилотермы не остаются совершенно пассивными по отношению к колебаниям температуры. Поэтому практически можно, по-видимому, считать правильным утверждение, что вышеуказанные препараты придают мышонку своего рода пойкилотермность, аналогичную пойкилотермности рептилий.

Продолжая анализ этого явления, мы решили выяснить, какое влияние оказывает ларгактил на животных, которые по самой своей природе уже являются пойкилотермами. Взяв амфибию *Desmognatus fuscus* в то время, когда тепловыделение этого животного находилось на уровне режима экономии, мы ввели ему дозу ларгактила, соответствующую 6 *мкг* на 1 *г* веса. Эта доза, очень большая по сравнению с теми, которые мы давали мышатам, лишь в самой незначительной степени изменила (с точки зрения равномерности режима) кривую термогенеза амфибии. Животное, отнюдь не утратив чувствительности, продолжало еще в течение 9 часов давать совершенно равномерное тепловыделение, державшееся, по существу, на том же (0,5 *кал/час*) или на несколько более высоком уровне по сравнению с тепловыделением при режиме экономии до введения ларгактила*. Затем животное спонтанно перешло в фазу термогенетической активности, которая продолжалась 7 часов (термогенетическое пробуждение), и дала максимум величиной 1,4 *кал/час*. К концу этого срока животное снова вернулось к режиму экономии, подобному предшествующим периодам такого же режима. Опыт проводился при 25°. Животное весило 2,05 *г*, и в расчете на 1 *г* веса его тепловыделение при режиме экономии соответствовало 0,25 *кал/час*, а в максимуме активности — 0,7 *кал/час*. Большая доза введенного животному ларгактила не оказала на него никакого токсического действия и не внесла в его дальнейшую жизнь никаких нарушений.

В опытах с другой хвостатой амфибией (*Amblystoma jeffersonianum*), проводившихся при 22°, мы констатировали, что доза ларгактила величиной 0,4 *мкг* на 1 *г* веса привела к увеличению тепловыделения на 50%, повысив минимумы с 0,16 до 0,24, а максимумы — с 0,36 до 0,5 *кал/час/г*. Таким образом, на некоторые объекты ларгактил может оказывать двухфазное действие: в малых дозах он усиливает тепловыделение, в больших подавляет его.

Эти опыты позволяют высказать предположение, что в спонтанных переходах пойкилотермов к режиму экономии участвует физиологический механизм, аналогичный тому, который у гомеотермов вступает в действие при введении им ларгактила и нембутала.

---

* Попович [22] тоже отмечает, что введение ларгактила крысе, находящейся в состоянии экспериментальной пойкилотермии, может в некоторых случаях вызывать при 15° небольшое увеличение потребления кислорода.

Обычно считают, что этот механизм приводится у животных в действие только в ответ на понижение температуры. На большом количестве видов, принадлежащих к очень различным систематическим группам (насекомые, многоножки, ракообразные, моллюски, черви, амфибии, рептилии и т. д.), мы показали, что такое мнение совершенно неверно [3, 28, 31]. Действительно, независимо от какого бы то ни было изменения окружающей температуры и при любой температуре в определенных для каждого вида пределах (например, в интервале между 27 и 37°) животные способны переходить от режима активности к режиму экономии и обратно. Это может происходить как спонтанно, так и в ответ на те или иные воздействия химического или физического характера.

В чем заключается механизм выравнивания термогенеза? Чтобы ответить на этот вопрос, в первую очередь необходимо выяснить те причины, которым могут быть приписаны колебания кривых тепловыделения при режиме активности, а затем уже переходить к рассмотрению механизма, снимающего эти колебания.

Колебания тепловыделения, очевидно, связаны частично с изменениями мышечной деятельности. Известно, что при измерении основного обмена того или иного живого объекта в первую очередь необходимо, чтобы в течение многих часов он оставался неподвижным. Но для того, чтобы термогенез стал вполне равномерным, недостаточно пребывания животного в состоянии покоя. Когда мышонок спит естественным сном, без наркотиков, в его термограммах продолжают возникать колебания. И обратно, тепловыделение может быть урегулировано и без полной анестезии. Например, под действием минимальных доз ларгактила животное сохраняет чувствительность и способность двигаться*, и тем не менее его термограммы (см. рис. 2—4) приобретают форму такой же ровной горизонтальной линии, как и после приема больших доз нембутала, которые, однако, делают животное совершенно неподвижным и сильно подавляют его термогенез. Таким образом, вопреки различному влиянию этих веществ на нервную и мышечную деятельность и на интенсивность обмена они действуют на термогенез одинаково, а именно выравнивают его.

Это наталкивает на мысль, что спонтанные переходы пойкилотермов от режима активности (повышенный и колеблющийся термогенез) к режиму экономии (низкий и равномерный термогенез) совершаются под влиянием включения в обмен одного или нескольких веществ, обладающих, подобно ларгактилу и нембуталу, способностью выравнивать термогенез, действуя на все ткани или непосредственно, или через нервную систему. Учитывая характер их действия (снятие пик термогенеза), можно предполагать, что эти вещества играют главным образом отрицательную роль, например блокируют ферменты, участвующие в процессах распада, происходящих в клетках. Но здесь возникает сложная биохимическая проблема, далеко выходящая за рамки этой работы.

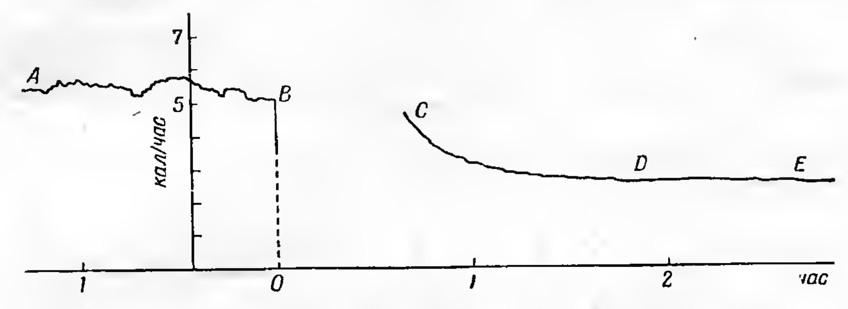
В предыдущем изложении мы старались особенно подчеркнуть, что при изучении механизма термогенеза надо учитывать возможность участия в нем «одного или нескольких» веществ. В связи с этим мы приступаем к новой фазе нашего исследования: рассмотрев действие разных веществ,

* Оно продолжает реагировать движением на физические и химические раздражения, но практически под успокаивающим действием ларгактила остается в калориметрической камере неподвижным. При этих условиях животное не подвергается спонтанным кризисам двигательного возбуждения и гипертермогенеза, как тогда, когда оно находится вне влияния наркотика.

взятых каждое по отдельности, мы опишем теперь то влияние, которое они оказывают на термогенез в тех случаях, когда два препарата используются совместно. Мы увидим, что при этом их эффективность возрастает. В частности, мы рассмотрим случай совместного действия ларгактила и нембутала.

8. Совместное действие нембутала и ларгактила

На рис. 15 (*AB*) представлена нормальная термограмма, полученная при 25,1° для мышонка весом 1,47 *г*. Среднее значение его тепловыделения



Р и с. 15. Термограмма мышонка возрастом 24 часа и весом 1,47 *г*.

AB — график нормального термогенеза. В момент, соответствующий точке *B*, животное было извлечено из калориметра и ему была дана внутрь доза ларгактила 0,17 *мкг* на 1 *г* веса и доза нембутала 130 *мкг/г*. Отсчет времени в часах производился с этого момента; *CD* — фаза снижения термогенеза; *DE* — фаза полностью урегулированного термогенеза; эта фаза длилась в дальнейшем без изменений еще в течение 20 *час*. Температура 25,1°.

5,5 *кал/час*; амплитуда колебаний достигает 0,5 *кал/час*. В момент, соответствующий на термограмме точке *B*, животное было извлечено из калориметра и ему было дано внутрь 0,17 *мкг* ларгактила и 130 *мкг* нембутала на 1 *г* веса. Продолжение записи (*CD*) показало депрессию термогенеза, вслед за чем по прошествии часа термогенез принял характер совершенно ровной линии *DE*, держащейся на уровне 2,5 *кал/час*, т. е. на уровне, соответствующем величине, несколько меньшей, чем половина нормального тепловыделения *AB*. Эта фаза урегулированного термогенеза длилась затем без изменений 20 часов.

На рис. 16 (*AB*) приведена нормальная термограмма, полученная при 25,1° для другого мышонка, весом 1,44 *г*. Среднее тепловыделение составляет у этого экземпляра 2,5 *кал/час*, амплитуда колебаний 0,5 *кал/час*. Такой режим сохранялся без существенных изменений в течение 17 часов пребывания животного в калориметре. На 18-м часу, в момент *BT*, мышонок был вынут из прибора и ему дали 0,087 *мкг* ларгактила и 69 *мкг* нембутала на 1 *г* веса. Эти дозы чрезвычайно низки и неактивны, когда они применяются каждая по отдельности, но при совместном их введении они все же оказываются достаточными для того, чтобы оказать на термогенез заметное влияние; под их действием тепловыделение уменьшается на 2 *кал/час*, причем в течение полутора часов оно сохраняет полную равномерность (*CD*). Незадолго до наступления третьего часа опыта, на участке графика *DE*, отмечается термогенетическое пробуждение, за которым следует снижение (*F*) и новый максимум (*E'*).

Дальнейшие графики дают представление об опытах, целью которых было проанализировать характер взаимодействия нембутала и ларгактила путем введения животным этих препаратов не в одно и то же время,

а через интервал в несколько часов с регистрацией в промежутках между этими двумя операциями тех изменений, которые внесет в термограмму

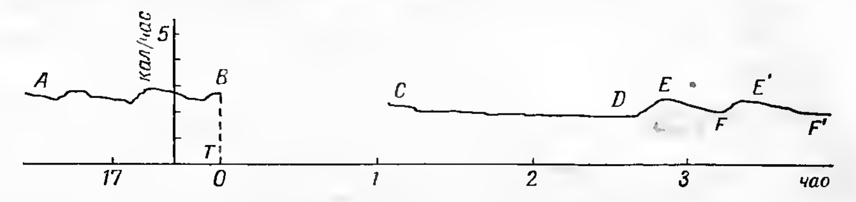


Рис. 16. Термограмма мышонка возрастом 12 часов и весом 1,44 *г*. Температура опыта 25,1°.

AB — график нормального термогенеза на 17-м часу пребывания животного в калориметре. В момент *BT* животное получило внутрь 0,087 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса и соответственно 69 *мкг* нембутала; *CD* — фаза снижения и выравнивания термогенеза (урегулированный гипотермогенез); *DE* — термогенетическое пробуждение.

первый прием препарата. Конечный результат не дал строгого совпадения с тем результатом, который был получен при одновременном введении

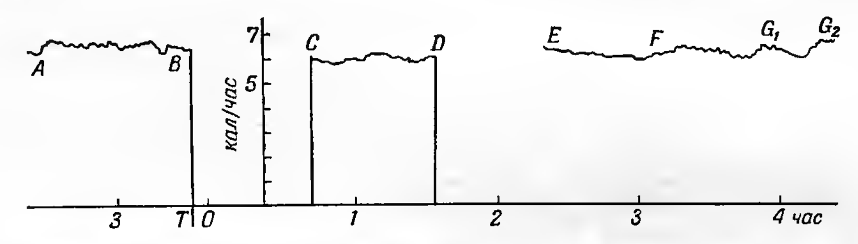


Рис. 17. Термограмма мышонка возрастом 24 часа и весом 1,21 *г*. Температура опыта 25°.

AB — график нормального термогенеза; *CD* — после введения животному 40 *мкг* нембутала на 1 *г* веса; EFG_2 — после введения соответственно 0,4 *мкг* ларгактила; *EF* — фаза урегулированного термогенеза; FG_1 — термогенетическое пробуждение.

обоих препаратов. Однако разница была и не настолько велика, чтобы дать возможность этим способом разграничить действие ларгактила и нембутала и оценить, исходя из этого, эффект их взаимодействия.

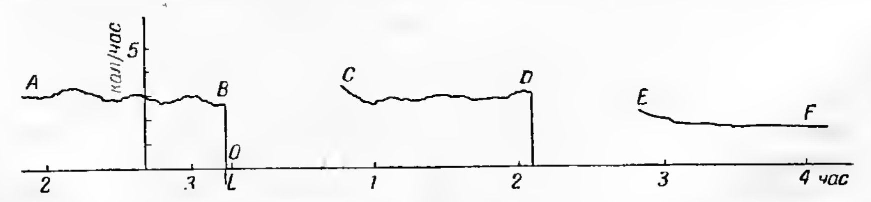


Рис. 18. Термограммы мышонка возрастом 12 часов и весом 1,13 *г*, дающие возможность сравнить действие на термогенез ларгактила и нембутала. Температура 25°.

AB — график нормального термогенеза. Через 3 часа (*L*) животное получило внутрь 0,44 *мкг* ларгактила на 1 *г* веса; *CD* — возникший в результате график. Двумя часами позже мышонок получил 0,177 *мг* нембутала на 1 *г* веса; *EF* — фаза полностью урегулированного термогенеза.

На рис. 17 (участок *AB*) приведена нормальная термограмма, полученная при 25° для мышонка возрастом 24 часа и весом 1,21 *г*. В момент *BT* он был извлечен из калориметра и получил дозу нембутала, состав-

лявшую 40 *мкг* на 1 *г* веса животного. Результат записан на участке термограммы *CD*. По сравнению с участком *AB* здесь наблюдается лишь незначительное снижение порядка 8%. Урегулирования термогенеза не происходит. Через полтора часа мышонок был снова вынут из прибора и получил дозу ларгактила, соответствующую 0,4 *мкг* на 1 *г* веса. Получившийся в результате график показывает, что на участке *EF* термогенез в течение часа носил урегулированный характер, после чего последовало термогенетическое пробуждение *FG* с возобновлением обычных колебаний. Таким образом, дозы нембутала и ларгактила, которые (каждая по отдельности) были бы слишком малы, чтобы повлиять на термогенез, дали здесь благодаря своему взаимоусиливающему действию эффект урегулирования термогенеза. Этому эффекту сопутствовало в данном

Таблица 3

Комбинированное действие ларгактила и нембутала на термогенез мышонка[a]

Ларгактил, *мкг* на 1 *г* веса животного	Нембутал, *мкг* на 1 *г* веса животного		
	180	120	60
	Н 177 Л 0,44 У 20 часов С 50% } Посл. ЛН, рис. 18, 25°	Н 86 Л 0,43 У неп. С 50% } Посл. ЛН, 25°	Н 40 Л 0,4 У 1 час С 8% } Посл. НЛ, рис. 17, 25°
0,4	Н 138 Л 0,34 У 17 часов С 50% } 2 опыта, 28°, 25°		
0,3	Н 160 Л 0,2 У 20 часов С 15% } 28°	Н 110 Л 0,28 У неп. С 50% } 28°	
0,2	Н 130 Л 0,17 У 19 часов С 55% } 3 опыта, рис. 15, 25°	Н 120 Л 0,15 У неп. С 50% } 28°	
0,1		Н 69 Л 0,09 У 2 часа С 18% } рис. 16, 25°	Н 32 Л 0,04 У 0 С 12% } 25°

[a] Условные обозначения и примечания:

Н — доза нембутала; Л — доза ларгактила; и та и другая выражены в *мкг* на 1 *г* веса животного.

У — продолжительность полностью урегулированного термогенеза, выраженная в часах.

У неп. — не полностью урегулированный термогенез. С — снижение среднего уровня тепловыделения в процентах. Для каждого опыта указана температура, а также номер рисунка, если термограмма приводится в данной работе.

Посл. ЛН — последовательное воздействие сначала ларгактилом, а потом нембуталом. Посл. НЛ — последовательное воздействие сначала нембуталом, а потом ларгактилом (в других опытах воздействие обоими веществами осуществлялось одновременно).

Продолжительность жизни животных после введения препаратов во всех опытах был нормальной — свыше 15 часов.

случае лишь очень незначительное (на 8%) снижение тепловыделения, поскольку дозы были маленькими.

В случае, представленном на рис. 18, ларгактил в количестве 0,44 *мкг* на 1 *г* был первым введен животному в момент *BL*. Поскольку эта доза небольшая, она лишь в очень незначительной степени изменила график (*CD*) по сравнению с графиком, соответствующим нормальному состоянию животного (*AB*). Напротив, нембутал, данный мышонку в количестве 177 *мгк* на 1 *г* веса в момент *D*, одновременно вызвал (участок кривой *EF*) и урегулирование термогенеза и снижение его на 50% — режим, который длится 20 часов и заканчивается смертью без предварительного пробуждения. Однако этот опыт еще не может быть в полной мере истолкован как проявление взаимоусиливающего действия ларгактила и нембутала, поскольку примененная в данном случае доза нембутала могла и сама по себе произвести эффект урегулирования термогенеза, хотя и на более короткое время (см. табл. 2). Для того чтобы сделать факт взаимоусиливающего действия вполне очевидным, надо, проводя опыты при 25°, применять дозы ларгактила ниже 0,5 *мкг* на 1 *г* веса животного, а дозы нембутала ниже 150 *мкг* на 1 *г*.

В случае совместного действия ларгактила и нембутала индивидуальные различия получаются еще большими, чем при действии одного из этих веществ в отдельности. Этого результата и можно было ожидать. Действительно, отклонения от средней величины тепловыделения, которые дает особь, могут быть и положительными и отрицательными, причем оба вещества могут действовать как в одном и том же, так и в противоположных направлениях. Таким образом, при одновременном действии обоих препаратов реакция особи может оказаться или гораздо сильнее средней (два положительные отклонения могут за счет взаимоусиливающего действия обоих веществ дать возрастание, даже превышающее простую сумму этих отклонений), или же эта реакция может быть значительно более слабой (при совпадении двух отрицательных отклонений).

Табл. 3 позволяет сопоставить результаты опытов по изучению комбинированного действия ларгактила и нембутала.

9. Краткое содержание и выводы

Наши опыты, выполненные с помощью микрокалориметров Кальве на мышатах возрастом меньше двух дней, дали возможность наблюдать за изменениями термогенеза под влиянием двух производных фенотиазина: ларгактила (4560RP), представляющего собой хлорид хлорпромазина, и фенергана (2277RP), являющегося хлоридом прометазина. Кроме того, мы параллельно вели наблюдения за изменениями термогенеза под влиянием наркотика из группы производных барбитуровой кислоты — нембутала (этилметилбутилбарбитурата натрия). Во всех опытах эти вещества вводились животным внутрь. На основании опытов были получены следующие результаты.

1. Ларгактил при введении его животным отдельно от других препаратов в дозах от 0,7 до 1,6 *мкг* на 1 *г* веса при температуре окружающей среды 37° вызывает у мышат временное или полное урегулирование термогенеза без снятия чувствительности и мышечных реакций.

2. Продолжительность этой урегулированной фазы может превышать 11 часов, не приводя к смерти животного. Затем происходит спонтанное термогенетическое пробуждение, проявляющееся в возобновлении обычных колебаний тепловыделения.

3. Ровный горизонтальный график равномерного тепловыделения, временно возникающий в таких случаях, располагается на уровне минимумов нормального графика, что составляет по отношению к обычному среднему тепловыделению депрессию, равную всего 10—20%.

4. При температурах окружающей среды ниже 37° чувствительность мышат к ларгактилу уменьшается; для получения сравнимого эффекта надо в этом случае вводить дозы, в 4—8 раз бо́льшие. Токсичность препарата при этом пропорционально снижается.

5. Для того чтобы фенерган мог при 37° вызвать заметное изменение термограммы, его следует применять в дозе, равной 0,4 *мг/г*, т. е. в 600 раз превышающей дозу ларгактила. Но и при такой дозе он дает лишь неполное урегулирование термогенеза, причем в графике возникают характерные по форме отклонения.

6. Нембутал, применяемый при 25° в дозах около 100 *мкг* на 1 *г* веса, вызывает депрессию термогенеза порядка 50%, причем график тепловыделения все еще сохраняет в этом случае колеблющийся характер.

7. В дозах, превышающих 130 *мкг* на 1 *г*, нембутал, помимо того же депрессирующего действия, дает при 25° эффект урегулирования тепловыделения, аналогичный тому, который получается при введении мышатам в 150 раз меньших доз ларгактила.

8. Термограммы мышат, находящихся под действием соответствующих доз ларгактила или нембутала, до некоторой степени сходны с нормальными термограммами пойкилотермов (рептилий и амфибий) в том отношении, что и в тех и в других термограммах налицо фаза равномерного тепловыделения (режим экономии), за которой следуют периоды колебаний с более высоким уровнем среднего тепловыделения (режим активности).

9. Если совместно вводить животным и ларгактил и нембутал в дозах, более низких, чем те, которые дают эффект при введении каждого из них в отдельности, то наблюдается усиление эффекта с точки зрения как депрессии тепловыделения, так и его урегулирования. Точнее было бы сказать, что имеет место взаимоусиление действия обоих веществ в направлении урегулирования тепловыделения (поскольку каждое из них, взятое изолированно в большей дозе, способно дать тот же эффект) и что ларгактил усиливает действие нембутала с точки зрения депрессии тепловыделения; нембутал может и сам по себе, будучи взят в отдельности, производить такое действие, но в присутствии ларгактила активность его возрастает.

В заключение отметим, что все вышеизложенное говорит о необходимости четко различать два типа реакций на действие этих препаратов.

А. Урегулирование тепловыделения, которое может иметь место под влиянием и ларгактила и нембутала как при изолированном, так и при совместном их применении.

Б. Депрессия тепловыделения, которая может быть вызвана как одним нембуталом (при этом в дозах, более низких, чем регулирующие дозы), так и совместным действием ларгактила с нембуталом, и, наконец, большими дозами ларгактила. Депрессия может достигать 50 и даже 70% по отношению к нормальному среднему тепловыделению.

Эффект урегулирования не обязательно связан с эффектом депрессии: депрессия может иметь место и без урегулирования (в случае применения малых доз нембутала), или, напротив, полная урегулированность может наблюдаться при минимальной депрессии (в случае применения малых доз ларгактила).

Из всех испробованных нами веществ ларгактил оказался наиболее сильным агентом выравнивания термогенеза, а новорожденные мышата — материалом, необычайно чувствительным к его действию. В самом деле, эффективные дозы ларгактила — порядка микрограммов на один грамм — в 150 раз меньше, чем соответствующие дозы нембутала, и в 600 раз меньше, чем дозы фенергана. По-видимому, этот замечательный факт повышенной эффективности ларгактила как регулятора тепловыделения связан с присутствием в молекуле фенотиазина атома хлора.

Мы имели возможность проверить общий характер такого действия ларгактила на самых разнообразных живых объектах; ларгактил, например, в концентрации 1 : 37 000 снижает на 75% биологический термогенез прорастающих зерен пшеницы.

Описанные выше опыты показали, что влияние различных веществ на кривые тепловыделения (термограммы) можно сравнивать как с качественной точки зрения (изменения формы графика), так и с точки зрения количественной (величины доз, подлежащих применению, скорость их действия, продолжительность урегулированного состояния термогенеза, глубина депрессии и т. д.). Разнообразие элементов, которые могут быть использованы для определения характера действия данного вещества, оправдывает термин «микрокалориметрический анализ», который мы ввели в заголовок этой работы, и показывает, каким ценным вспомогательным прибором может служить при фармакодинамических исследованиях микрокалориметр с непрерывной записью.

В дальнейшем мы предполагаем развивать наши исследования в направлении экспериментирования с взрослыми гомеотермными животными: мышами, кротами, землеройками, птицами. С этой целью мы конструируем в настоящее время новый микрокалориметр, камеры которого будут иметь бóльшие размеры — две камеры диаметром по 25 *мм* и две — по 35 *мм*. Эти камеры будут соответственно обслуживаться не 192, а 1440 и 1880 термопарами. Такой прибор даст возможность пополнить настоящее исследование данными относительно тех онтогенетических изменений, которым подвергается термогенез гомеотермов не только в первую неделю жизни, но и в течение всего остального срока их существования, и проанализировать влияние анестезирующих и гипотермических веществ как на взрослых, так и на молодых особях. Кроме того, прибор даст возможность записывать термогенез животных, находящихся в состоянии зимней спячки, а также временной гипотермии, свойственной летучим мышам и колибри [20]. С оборудованием, которым мы располагаем в настоящее время, такие исследования неосуществимы. Расширив возможности, которые дает микрокалориметрическая аппаратура, мы пойдем по пути дальнейшего исследования того все еще не ясного механизма, который управляет как спонтанными, так и спровоцированными переходами животных от режима активности к режиму экономии и обратно, и будем продолжать изучение различий, характеризующих термогенез гомеотермных и пойкилотермных животных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benjamin H. B., Wagner M., Zeit W., Ausman R., Thermogenesis during surgical anesthesia, Rev. Can. Biol., 15, 95—103 (1956).
2. Bernard Cl., Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux, Paris, 1878.
3. См. часть 1 и 3 данной книги.
4. Courvoisier S., Fournel, Ducrot, Kolsky, Koetschet, Propriétés pharmacodynamiques du Chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3

propyl)-10 phénothiazine (4560 RP), Arch. Intern. Pharmacod., XCII, 305—361 (1953).
5. Decourt Ph., Mécanisme de l'action thérapeutique de la chlorpromazine, Thérapie, VII, 846—888 (1953).
6. Decourt, Thérapeutique narcobiotique et hibernation artificielle, Presse méd., 62, 855—871 (1954).
7. Gelineo S., Gelineo A., Oxydation in rats during the first days after birth, Bull. Acad. Serbe Sci. III, Sci. Méd., 119—123 (1951).
8. Gelineo S., Gelineo A., Environmental temperature of the nest and the appearance of chemical thermoregulation in rats at the temperature of 21° C, Bull. Acad. Serbe des Sci. III, Sci. Méd., 149—153 (1951).
9. Gelineo S., Gelineo A., Sur la thermorégulation du Rat nouveau-né et la température du nid, C. R. Acad. Sci. Paris, 232, 1031—1032 (1951).
10. Giaja J., Markovic-Giaja L., La chlorpromazine et la thermorégulation, C. R. Soc. Biol., CXLVIII, 842—844 (1954).
11. Grenell R. G., Mendelson J., McElroy W. D., Effects of chlorpromazine on metabolism in central nervous system, Arch. Neurol. Psych., 73, 347—351 (1955).
12. Halpern, Perrin, Dews, Pouvoir anesthésique local de quelques antihistaminiques de synthèse, J. Physiol., 40, 210A—214A (1948).
13. Heilbrunn L. V., An outline of general physiology, Saunders, 1943.
14. Huguenard M., Hibernation artificielle; nouvelles données utiles, Sem. hôp., 33, 1407 (1952).
15. Laborit, Le phénomène de potentialisation des anesthésiques généraux (et d'autres notes); Presse méd., 58, 416, 851 (1950); 59, 1329 (1951); 60, 206, 347 (1952).
16. Laborit H., From neuroplegia to artificial hibernation, Gaz. Méd., 59, 1423—1428 (1952).
17. Laborit, Huguenard, Pratique de l'hibernothérapie, Masson, Paris, 1954.
18. Lamarche M., Arnould P., Action de la chlorpromazine sur l'intestin isolé de lapin et de rat, C. R. Soc. Biol. CXLVIII, 565—566 (1954).
19. Longo V. G., Von Berger G. P., Bovet D., Action of nicotine and of the «ganglioplégiques centraux» on the electrical activity of the brain, J. Pharm. Exper. Ther., III, 349—363 (1954).
20. Maurel R., Oiseaux Mouches, Science et Avenir, No 116, 454—458 (1956).
21. Peruzzo L., Forni R. B., Action de la chlorpromazine sur la respiration des tissus. Presse méd., 61, 1463—1467 (1953).
22. Popovic V., La chlorpromazine et la poikilothermie expérimentale, C. R. Soc. Biol., CXLVIII, 845—846 (1954).
23. Prat H., Calvet E., Application de la micro-calorimétrie à l'analyse des stades initiaux de la germination, C. R. Soc. Biol., 138, 662—663 (1944).
24. Prat H., Variations de la thermogénèse provoquées par l'àcide indolacétique et l'alcool au cours des premiers stades de la germination, C. R. Soc. Biol., 138, 675—676 (1944).
25. Prat H., Les gradients histo-physiologiques et l'organogénèse végétale, Rev. Can. Biol., 4, 543—693 (1945).
26. Prat H., Histo-physiological gradients and plant organogenesis, Botan. Rev., 14, 603—643 (1948); 17, 693—746 (1951).
27. Prat H., Micro-calorimetric studies on germinations of Cereals. Can. J. Bot., 30, 379—394 (1952).
28. Prat H., Analyse micro-calorimétrique des variations de la thermogénèse chez divers insectes, Can. J. Zool., 32, 172—197 (1954).
29. Prat H., Thermogénèse du souriceau nouveau-né., Rev. Can. Biol., XIII, 18—45 (1954).
30. Prat H., Influence exercée par l'anesthésie sur la thermogénèse du souriceau, Rev. Can. Biol., XIV, 1—7 (1955).
31. Prat H., Régimes de la thermogénèse chez la Blatte américaine: *Periplaneta americana* (L): effets d'excitations olfactives; influence de la décapitation Rev. Can. Biol., XIV, 360—398 (1956).
32. Sigwald J., Bovet, Dumont, Le traitement de la maladie de Parkinson par le chlorhydrate de diéthylamino-éthyl-N-Thiodiphénylamine (2987 RP). Rev. Neurol., 78, 581—584 (1946).
33. Viaud P., Les amines dérivés de la phénothiazine, J. Pharm. Pharmacol., 6, 361—389 (1954).
34. Winter Ch., The potentiating effect of antihistaminic drugs upon the sedative action of barbiturates, J. Pharmacol. Exp. Therap., 94, 7—11 (1948).

X. ДЕЙСТВИЕ КУРАРЕПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ (ТРИИОДЭТИЛАТА ГАЛЛАМИНА, БРОМИДА СУКСАМЕТОНИЯ И *d*-ТУБОКУРАРИНА) НА ТЕРМОГЕНЕЗ ЖИВОТНЫХ*

Продолжая развивать микрокалориметрические исследования, касающиеся изменений, которым подвергается термогенез животных и растений под воздействием различных физических и химических факторов (см. предшествующий раздел, а также работы [5—8]), мы изучили влияние на термогенез животных ряда курареподобных веществ, как естественных (*d*-тубокурарин), так и синтетических (флакседил, бревидил)**.

Флакседил (3697RP), или трииодэтилат галламина, имеет следующую структуру:

$$OCH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3\,\bar{J}$$

$$-OCH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3\,\bar{J}$$

$$-OCH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3\,\bar{J}$$

Такому строению соответствует формула $C_{30}H_{60}O_3N_3J_3$. Бревидил *M*, или бромид суксаметония, имеет формулу:

$$CH_2COOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\,Br,$$

$$CH_2COOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\,\bar{Br}.$$

Обращает на себя внимание присутствие в обоих соединениях групп четвертичного аммония (трех в первом случае, двух во втором), с которыми и связана, по-видимому, способность вещества проявлять курареподобное действие при условии, если цепь, в которую включен азот, содержит от 6 до 10 атомов углерода [1, 2, 4].

Как и в предшествующих наших работах, аппаратура, которой мы пользовались, была представлена микрокалориметрами Кальве с непрерывной записью. Полученные нами кривые (термограммы) отражают изменения тепловыделения, выраженного в малых калориях в час, в зависимости от времени [5—8]. Эти изменения могут быть записаны при помощи вращающегося фотографического барабана (см. рис. 4) или же посредством прибора типа «фотопена» Бекмана по зайчику гальванометра (другие рисунки).

Все графики, приведенные в этой статье, представляют собой фотоснимки, сделанные непосредственно с термограмм, записанных в нашей лаборатории (Монреальский университет). При проведении данной серии опытов исследуемые вещества во всех случаях вводились животным путем подкожных инъекций. Использованный живой материал был представлен амфибиями, насекомыми и мышами.

---

* Текст статьи Анри Прата (Thérapie, XIII, 833—842, 1958), включенный в данную книгу по предложению авторов.— *Прим. ред.*

** Автор благодарен профессору фармакологии медицинского факультета Парижского университета д-ру Шеймолю и директору Лимского института по изучению Анд д-ру Виллару, сообщившим ряд полезных сведений о курареподобных веществах, а также директору Монреальского химико-фармацевтического завода Авону и его помощнику Бувару, которые любезно предоставили для проведения этого исследования различные синтетические курареподобные вещества.

1. Флакседил

1. **Действие флакседила на амфибий.** Из рис. 1 видно, какое действие при 25,5° оказывает на термогенез лягушки *Rana sylvatica* (весом 0,62 *г*) сделанная ей подкожная инъекция 4 *мкг* флакседила, т. е. соответственно 6,58 *мкг* этого препарата на 1 *г* веса животного. Происходит резкая депрессия тепловыделения (снижение более чем на 50%) и полное его урегулирование, причем это состояние длится свыше 25 *час*. По мощности и продолжительности действия эта доза должна считаться большой. Однако она не смертельна, поскольку по окончании опыта животное

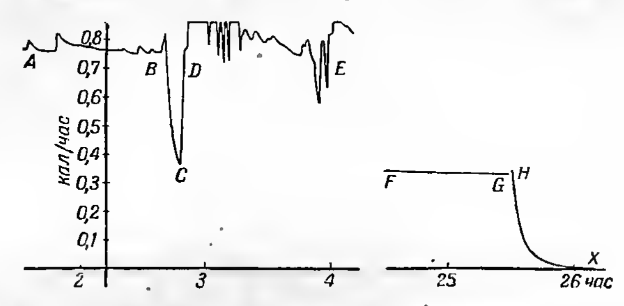


Рис. 1. Действие флакседила на термогенез лягушки (*Rana sylvatica*) весом 0,62 *г*, которой была сделана инъекция 4 *мкг* препарата (6,5 γ/*г*). Температура окружающей среды 25,5°.

ABCDE — нормальный график; *FG* — график тепловыделения в течение 25 *час* после инъекции; *HX* — проверка экспериментального нуля. На оси ординат нанесено тепловыделение животного в малых калориях в час, на оси абсцисс — время в часах, причем сначала — с момента помещения животного в камеру, затем — с момента введения флакседила. Запись сделана при помощи «фотопена».

в течение многих дней оставалось живым, хотя и сохраняло неподвижность. Амфибии являются прекрасным материалом для изучения действия курареподобных веществ; значительная часть их дыхательного обмена осуществляется через кожу, а поэтому они сохраняют жизнедеятельность даже в том случае, если дыхательные движения у них прекращаются. Аналогичные результаты мы получили и на хвостатых амфибиях, например на *Eurycea bislineata*. Мы имели возможность констатировать, что флакседил оказывает на амфибий двухфазное действие: в сильных дозах он вызывает депрессию термогенеза, в слабых повышает его. В обоих случаях наблюдается урегулирование термогенеза, причем продолжительность этого состояния соответствует величине дозы.

2. **Действие флакседила на насекомых.** На термогенез всех изученных насекомых флакседил, даже в значительных дозах, не оказал ни малейшего депрессивного действия.

На рис. 2 (кривая *I*) показаны результаты, полученные для кузнечика (*Melanoplus femur rubrum*), которому была сделана инъекция флакседила в количестве 3,3 *мг/г*. Эта огромная доза соответствовала бы для человека 260 *г* чистого препарата. Как видно из графика, термогенез кузнечика после введения ему флакседила не подвергся никаким изменениям, как, впрочем, и все другие физиологические функции насекомого, поскольку по окончании опыта кузнечик еще долго оставался живым. На 17-м часу после инъекции, что соответствует на графике участку *EF*, имело место легкое снижение термогенеза, вызванное просто-напросто продолжи-

тельным пребыванием насекомого в приборе без пищи и питья, но никаких изменений формы графика не наблюдалось.

Еще более удивительные результаты (они показаны на рис. 2, кривая *II*) получились в опыте с тараканом *Periplaneta americana*, которому была впрыснута большая доза флакседила — 2 *мг/г*. Здесь не только не наступает ни малейшей депрессии термогенеза, не только не наблюдается

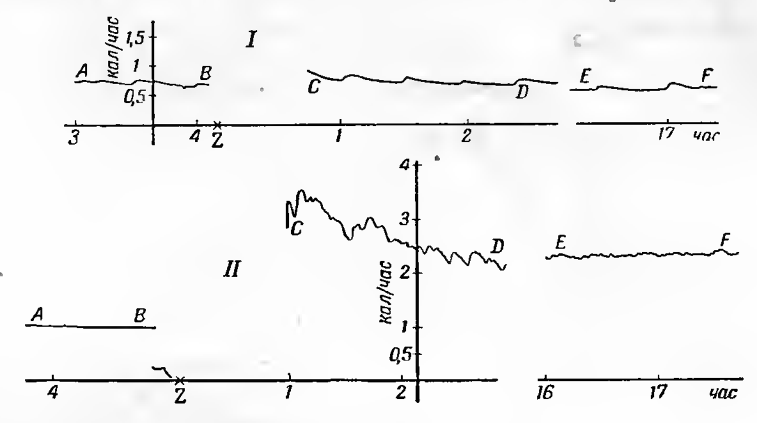


Рис. 2. *I* — Термогенез кузнечика *Melanoplus femur rubrum* (прямокрылые) весом 0,3 *г*, получившего инъекцию 3,3 *мг/г* флакседила.

AB — график до инъекции; *CD* и *EF* — графики через 2 часа и через 17 *час* после инъекции. Несмотря на огромную дозу, флакседил не оказал на термогенез насекомого никакого действия.

II — Термогенез самца таракана *Periplaneta americana* (сетчатокрылые) весом 1 *г*, получившего инъекцию 2 *мг* флакседила.

AB — график до инъекции (режим экономии); *Z* — момент, когда была сделана инъекция. После этого запись была прервана на 1 *час*, чтобы в приборе установилось температурное равновесие; *CD* — второй час после инъекции: сильное повышение тепловыделения; *EF*—через 16 *час* после инъекции: тепловыделение по-прежнему вдвое превышает нормальное, и на кривой все еще видны мелкие колебания.

никакого курареподобного эффекта, но, наоборот, происходит значительное повышение тепловыделения и этому сопутствует сильное двигательное возбуждение. Если сравнить график *AB*, полученный до инъекции, с графиком *CD*, записанным после этой операции, то мы увидим возрастание термогенеза, через час достигающее величины порядка 260% и сопровождающееся появлением сильных отклонений от нормального графика *AB*, который отличается большой правильностью. В дальнейшем тепловыделение несколько снижается, но даже и через 16 часов (*EF*) оно все еще продолжает вдвое превышать норму и не приобретает полностью урегулированного характера. Из этого видно, что на таракана флакседил произвел действие, диаметрально противоположное тому, которое он оказывает на позвоночных. Он вызвал усиление термогенеза и сделал его менее равномерным. При этом, несмотря на то что в данном случае были взяты огромные дозы, флакседил не проявил никакого токсического действия. Эти результаты полностью подтверждают наблюдения, согласно которым нервно-мышечная система насекомых не поддается «кураризации», т. е. не может быть приведена при помощи курареподобных веществ в такое состояние, какое эти вещества вызывают у других животных [3, 9].

3. **Действие флакседила на мышат.** На рис. 3 (кривая *I*) показаны результаты, полученные при 24,6° для мышонка, возраст которого в начале опыта был равен 24 часам и которому была сделана инъекция флак-

седила в количестве 15 *мкг* на 1 *г* веса. Термогенез приобрел после этого довольно правильный характер, сохранявшийся свыше 16 часов, причем на втором часу опыта (*CD*) тепловыделение подверглось депрессии на 25%, а затем к концу 16-го часа (*EF*) достигло 50%.

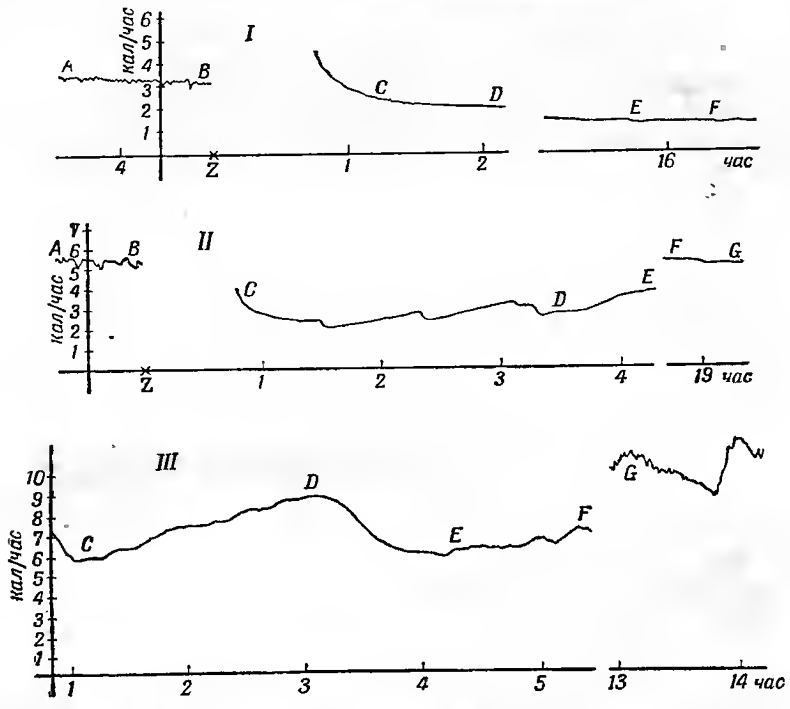


Рис. 3. *I* — Термогенез мышонка, возраст которого в начале опыта был равен 24 часам, а вес 1,27 *г* и которому была инъецирована доза флакседила, соответствующая 15 *мкг* на 1 *г* веса. Температура опыта 24,6°. *AB* — термогенез до инъекции; *CD* — второй час; *EF* — шестнадцатый час после инъекции.

II — Термогенез мышонка возрастом 24 часа и весом 1,3 *г*, которому была сделана инъекция 23 *мкг* флакседила на 1 *г* его веса. Температура опыта 24,5°.

III — Термогенез мышонка возрастом 3 дня и весом 1,95 *г*, которому была сделана инъекция 41 *мкг* флакседила на 1 *г* его веса. Температура опыта 24,5°.

У разных объектов реакция на одну и ту же дозу может быть очень различной. Мы уже отмечали, что физиологические свойства живых организмов претерпевают более широкие индивидуальные колебания, чем их морфологические, анатомические и биометрические особенности (см. предшествующий раздел и [7, 8]). Действительно, график *II* на рис. 3, полученный при подобных же условиях, но с применением несколько большей дозы (23 *мкг/г*), определенно показывает, что результат в этом случае получился отличным от предыдущего.

Полного урегулирования термогенеза здесь вообще не происходит, причем вначале взамен мелких неправильных колебаний *AB* появляются крупные волнообразные колебания *CD*. Депрессия термогенеза более заметна вначале, а уже на втором часу опыта минимумы снижаются на 40% по сравнению с нормой. Однако в дальнейшем тепловыделение воз-

растет (*DE*) и по истечении 19 часов возвращается к своей нормальной средней величине (*FG*). Однако те мелкие волнообразные изгибы кривой, которые предшествовали инъекции, не возобновляются.

Реакции трехдневного мышонка на инъекции флакседила (рис. 3, кривая *III*) несколько отличаются от только что описанных. Для получения сравнимого эффекта доза должна быть в этом случае увеличена до 41 *мкг* на 1 *г* веса. По истечении 13 часов режим термогенеза возвращается к норме (*G*), причем возобновляются даже и неправильные колебания кривой. Таким образом, процесс старения, по-видимому, влечет за собой, начиная с самых первых дней жизни, снижение чувствительности мышат к флакседилу.

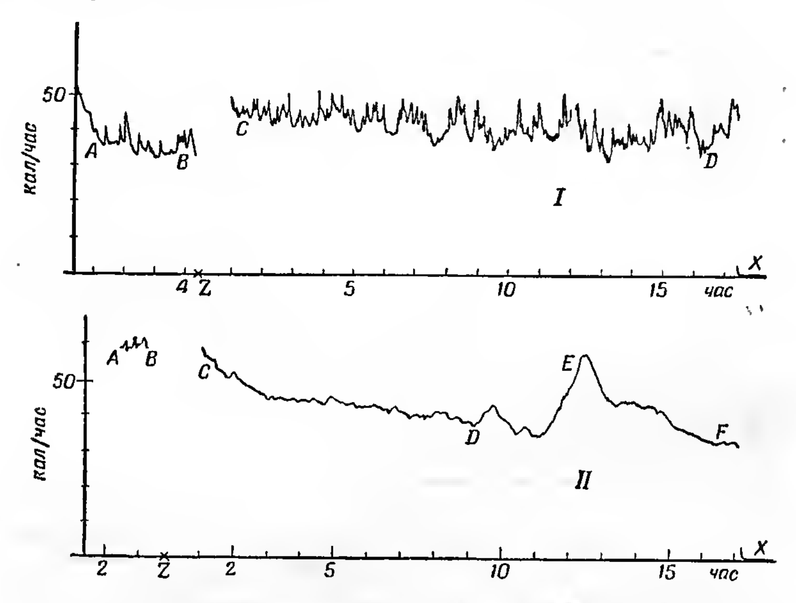


Рис. 4. *I* — Термогенез взрослого самца мыши весом 12 *г*, получившего инъекцию 16 *мкг* флакседила на 1 *г* веса; наблюдается гипертермический эффект (эффект усиления тепловыделения). Температура окружающей среды 24°.
II — Термогенез взрослого самца мыши весом 15,7 *г*, получившего инъекцию 19 *мкг* флакседила на 1 *г* веса; наблюдается слабый гипертермический эффект. Температура окружающей среды 23°.

4. **Действие флакседила на взрослых мышей.** Микрокалориметр Кальве нового типа — с большой камерой диаметром 35 *мм* и с 1880 термопарами — дал нам возможность продолжить эту серию опытов, распространив ее на взрослых мышей. На рис. 4 (кривая *I*) показаны результаты, полученные для самца мыши, весившего 12 *г* и получившего инъекцию флакседила в дозе, соответствующей 16 *мкг* на 1 *г* веса. Процесс протекает здесь в низшей зоне двухфазного действия флакседила. Это действие выявляется в форме небольшого подъема тепловыделения, остающегося, однако, неравномерным. На графике *II* рис. 4, полученном для животного весом 15,7 *г* при несколько большей дозе флакседила, соответствующей 19 *мкг* на 1 *г* веса, показан обратный эффект: депрессия термогенеза, которой сопутствует выравнивание мелких колебаний (*CD*), а затем, начиная с 12-го часа после инъекции, возникают крупные волнообразные колебания кривой тепловыделения (*EF*). В целом влияние

флакседила на взрослых животных не так сильно, как на новорожденных. В то же время на мышах это влияние сказывается в меньшей степени, чем на амфибиях (см. рис. 1).

2. Бревидил

Бревидил *M*, или бромид суксаметония, известен как курареподобное вещество с нестойким действием. Это его свойство ясно обнаруживается и при помощи микрокалориметрического анализа. На рис. 5 (кривая *I*) показаны результаты, полученные для мышонка шестичасового возраста, которому было впрыснуто 17 *мкг* бревидила на 1 *г* веса. В этом

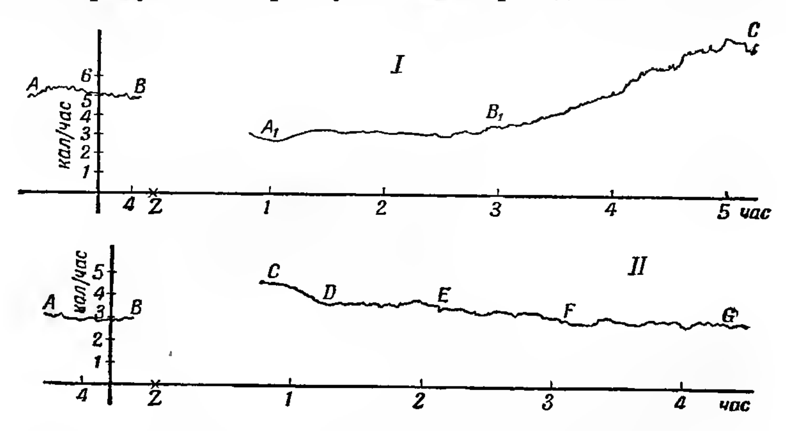


Рис. 5. *I* — Термогенез мышонка возрастом 6 *час* и весом 1,2 *г*, получившего инъекцию 17 *мкг* бревидила на 1 *г* веса. *AB* — термогенез до инъекции; A_1 и B_1 — второй и третий часы после инъекции (*Z*); наблюдается падение тепловыделения и частичное его урегулирование; B_1C — новый подъем тепловыделения, которое по истечении 5 *час* (*C*) начинает превышать норму, причем обычные колебания возобновляются. Температура окружающей среды 24,5°. *II* — Термогенез мышонка возрастом 8 *час* и весом 1,4 *г*, получившего инъекцию 7 *мкг* бревидила на 1 *г* веса. *CDEF* — термогенез на втором и третьем часу после инъекции (*Z*), превышающий норму *AB*; *FG* — возвращение к норме на четвертом часу после инъекции. Температура окружающей среды 24°.

случае сначала, т. е. по истечении часа (A_1), наблюдалось снижение термогенеза на величину порядка 50%, но в дальнейшем тепловыделение возрастало гораздо быстрее, чем в предыдущих случаях. Начиная с 3-го часа (B_1) мы являемся свидетелями быстрого подъема кривой и возобновления мелких колебаний, характерных для нормального режима. На 6-м часу опыта (*C*) тепловыделение достигает даже такого уровня, который на 50% превышает нормальный, что может быть истолковано как проявление двухфазного характера действия бревидила: по истечении 4 часов большая часть препарата оказывается выведенной из организма животного, и снижение концентрации бревидила до очень незначительной величины влечет за собой, по-видимому, гипертермическую реакцию.

Вероятность этой гипотезы подтверждается записью, представленной на рис. 5 (кривая *II*) и полученной в опыте с введением мышонку более низкой дозы бревидила, равной 7 *мкг* на 1 *г* веса. Из рисунка видно, что вместо эффекта депрессии здесь наблюдается возрастание тепловыделения: к концу первого часа (*C*) тепловыделение увеличивается на 50%,

а в течение следующего часа (*DE*) держится на уровне, превышающем нормальный на 30%, причем обычные при нормальных условиях мелкие колебания не снимаются. По истечении 4 часов нормальный режим восстанавливается целиком (*FG*).

Эти данные служат доказательством того, что бревидил действительно является двухфазным агентом: в малых дозах (меньше одной стотысячной грамма) он повышает термогенез, в больших дозах (свыше одной стотысячной грамма) он его подавляет. Но в обоих случаях действие бревидила оказывается нестойким (продолжительность этого действия не превышает 4 часов), а токсичность его — слабой. На пятом часу после инъекции термогенез неуклонно возвращается к норме.

3. *d*-Тубокурарин

а) На рис. 6 (кривая *I*) показано действие *d*-тубокурарина на мышонка в возрасте 6 *час*, которому была сделана инъекция этого препарата в количестве 2,4 *мкг* на 1 *г* веса. В этом случае, как и при инъекциях флакседила (см. рис. 3, *II*), тоже наблюдается депрессия термогенеза

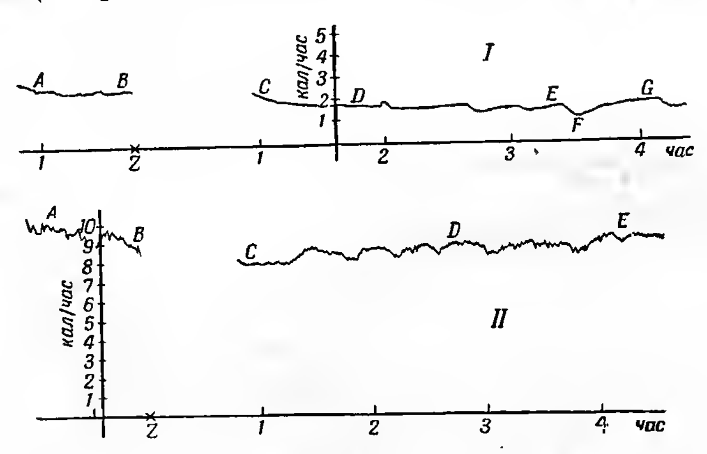


Рис. 6. *I* — Влияние инъекции (*Z*) *d*-тубокурарина на термогенез мышонка возрастом 6 часов и весом 1,23 *г*. Доза 2,4 *мкг* на 1 *г* веса. Температура 24,5°.

II — Влияние инъекции d-тубокурарина на термогенез мышонка возрастом 48 часов и весом 1,65 *г*. Доза 0,6 *мкг* на 1 *г* веса. Температура 24,4°.

(*CD*) и замещение мелких колебаний более крупными волнообразными колебаниями (*DEFG*), но эти результаты получаются здесь при концентрации препарата в 10 раз меньшей, чем в случае флакседила.

б) График *II* на рис. 6, полученный для мышонка возрастом 48 часов, которому была сделана инъекция тубокурарина в количестве 0,6 *мкг* на 1 *г* веса, показывает, что даже столь низкая доза этого вещества все еще дает заметный эффект. Термогенез снижается примерно на 10%, но ни урегулирования тепловыделения, ни модификации формы кривой не наблюдается; обычные мелкие колебания сохраняются без изменений. По истечении 4 часов целиком восстанавливается нормальный режим. Токсичность этой пониженной дозы ничтожна — животное хорошо перенесло 22-часовой опыт и осталось живым.

в) Совсем другие результаты (они показаны на рис. 7) дала доза 0,8 *мкг/г*, может быть, в связи с тем, что здесь возраст животного в момент начала опыта равнялся всего 6 часам. В первой фазе эксперимента (*CD*) здесь тоже наблюдается снижение термогенеза на 30% и его урегулирование. По истечении 11 часов (*GH*) термогенез снова возрастает, доходя до величины, даже превышающей нормальную, причем колебания возобновляются. Следует отметить, что мышонок оставался живым дольше,

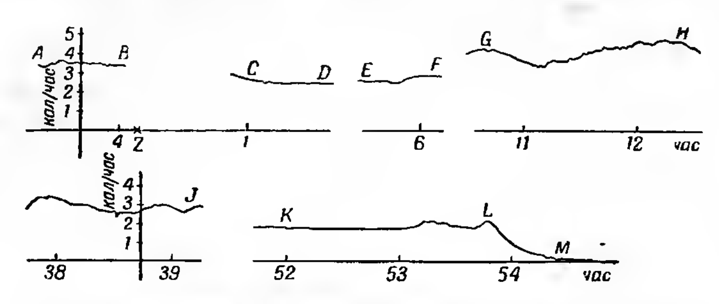


Рис. 7. Влияние инъекции (*Z*) *d*-тубокурарина на термогенез мышонка возрастом 10 часов и весом 1,24 *г*. Доза — 0,8 *мкг* па *1 г* веса. *M* — смерть на 55-м часу после инъекции. Опыт проводился при температуре 24,5°.

чем контрольные животные [смерть (*LM*) наступила только через 54 часа]. Получается, что введение животному курареподобного вещества привело в данном случае к продлению жизни, понизив на некоторое время интенсивность обмена, что дало в результате экономию резервных возможностей организма.

Эти данные показывают, что естественный *d*-тубокурарин более активен, чем рассмотренные выше синтетические курареподобные вещества.

4. Краткое содержание и выводы

Опыты, проведенные при помощи микрокалориметров Кальве с постоянной записью на различных животных, как позвоночных, так и беспозвоночных, при температурах окружающей среды в пределах от 23 до 26° позволили получить следующие сведения о действии курареподобных веществ.

1. Флакседил, инъецированный лягушке (*Rana sylvatica*) в дозе 6 миллионных грамма, вызывает депрессию термогенеза порядка 50% и делает его совершенно равномерным, причем в этом состоянии термогенез удерживается в течение более 24 *час*. При очень малых дозах (менее миллионных долей грамма) получается обратный результат — тепловыделение временно повышается. Таким образом, действие флакседила является двухфазным и зависит от концентрации.

2. У новорожденных мышат флакседил вызывает депрессию термогенеза в дозах от 1 до 4 стотысячных грамма. При этом выравнивание термогенеза может быть и полным и неполным. В последнем случае возникают крупные волнообразные колебания с периодом от одного до двух часов, а мелкие неправильные колебания кривой, характерные для нормальных термограмм [7], снимаются.

3. Взрослые мыши менее чувствительны к флакседилу, чем новорожденные; для получения сравнимого эффекта дозы должны быть уве-

личены, причем полное урегулирование термогенеза достигается медленнее.

4. На термогенез насекомых флакседил не оказывает никакого подавляющего действия даже в очень больших дозах — до 3 тысячных грамма. Реакция может или совсем отсутствовать или выразиться в значительном повышении термогенеза, сопровождающемся появлением сильных отклонений. Этим подтверждаются наблюдения, указывающие на то, что нервно-мышечная система насекомых не подвержена «кураризации», т. е. на нее не действуют курареподобные вещества в характерном для них направлении.

5. Бревидил действует на термогенез мышат в дозах того же порядка. что и дозы флакседила (от 1 до 2 стотысячных грамма), но продолжительность его действия гораздо меньше; в пониженном и урегулированном состоянии термогенез под влиянием бревидила удерживается всего около трех часов. В дальнейшем снова наблюдается возникновение обычных колебаний и возрастание термогенеза, который в этом случае достигает временного превышения нормальной средней величины. Это можно связать с тем фактом, что в низких дозах (меньше одной стотысячной грамма) бревидил вызывает значительное усиление тепловыделения (двухфазный эффект).

6. *d*-Тубокурарин, начиная от дозы 5 десятимиллионных грамма, вызывает у мышат депрессию термогенеза и более или менее полное его выравнивание. Таким образом, активность этого препарата в 10—20 раз выше активности флакседила. Но и токсичность его равным образом более велика, а отсюда соответственно более узки и возможности экспериментирования с этим препаратом.

7. В случае флакседила и тубокурарина в узких пределах между минимальной дозой, вызывающей курареподобный эффект, и дозой токсической могут быть выделены такие дозировки, при которых инъекции увеличивают продолжительность жизни объекта; состояние, вызванное действием курареподобных веществ, будучи продлено до 24 *час* и более, снижает термогенез, т. е. уменьшает интенсивность обмена веществ, что влечет за собой экономию жизненных ресурсов.

Полученные результаты показывают, что микрокалориметрическая методика с постоянной записью может представлять значительный интерес при фармакодинамических исследованиях, поскольку малейшее воздействие на живое существо тех или иных физических или химических факторов немедленно отражается на тепловыделении, изменяя форму термограмм.

Таким путем действие данного препарата может быть прослежено шаг за шагом и с качественной и с количественной стороны, а также изучено с точки зрения как интенсивности, так и продолжительности действия.

Известно, какие полезные результаты при фармакодинамическом изучении алкалоидов дало проведенное недавно исследование тех нарушений в нормальном рисунке паутины, которые были вызваны введением алкалоидов пауку: интоксицированное насекомое оказалось неспособным при плетении паутины воспроизвести ее в обычном виде. Изменения, возникающие в термограммах, могут оказаться теперь в руках фармаколога столь же неожиданным, но и столь же чувствительным инструментом анализа наиболее тонких реакций живого организма на вмешательство активных химических факторов — курареподобных и анестезирующих веществ, алкалоидов и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barlow R. B., Ing H. R., Curare-like action of promethylene bis quaternary ammonium salts, Nature, 161, 718 (1948).
2. Bovet D., Bovet-Nitti E., Guarino S., Longo V. G., Fusco R., Recherches sur les poisons curarisants de synthèse, Arch. Int. Pharmacodyn., 88, 1 (1951).
3. Chauvin R., Physiologie de l'insecte, I. N. R. A., Paris, 1949.
4. Cheymol J., Appréciation qualitative et quantative d'une substance curarisante, Thérapie, 12, 321—356 (1957).
5. Prat H., Micro-calorimetric studies on germination of cereals, Can. J. Bot., 30, 379—394 (1959).
6. Prat H., Analyse micro-calorimetrique des variations de la thermogénèse chez divers insectes, Can. J. Zool., 32, 172—197 (1954).
7. Prat H., Thermogénèse du souriceau nouveau-né, Rev. Can. Biol., 13, 18—45 (1954).
8. Prat H., Régimes de la thermogénèse chez la Blatte américaine, Rev. Can. Biol., 14, 360—398 (1956).
9. Roeder K. D., Insect physiology, Wiley ed., London, 1953.

XI. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМОГЕНЕЗ МЫШИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА: ПРОХЛОРПЕРАЗИНА, АМИНОПРОМАЗИНА, ЛЕВОМЕПРОМАЗИНА И ПЕРФЕНАЗИНА*

1. *Аппаратура*

После того как нами был проведен анализ влияния различных анестезирующих — гипотермических и курареподобных веществ на термогенез мышонка (см. предшествующие разделы, а также [1, 5]), мы предприняли изучение других термогенетически активных веществ, являющихся тоже производными фенотиазина, но обладающих спазмолитическими и антиэметическими свойствами. Эти вещества следующие: прохлорперазин (6140RP), или стеметил; аминопромазин (3828RP), или лиспамол; левомепромазин (7044RP), или нозинан и перфеназин, или трилафон. Как и в предыдущих исследованиях, нашим основным материалом были мышата, но на этот раз мы имели возможность расширить эксперимент, включив в него и взрослых мышей, поскольку в нашей лаборатории был пущен в ход новый микрокалориметр Кальве с большими камерами. Полученные результаты совпадают с теми, которые были получены на мышатах, однако с учетом некоторых различий, рассматриваемых в данном случае как полезные указания на зависимость ряда физиологических признаков особи от процесса старения.

В состав первого микрокалориметра, установленного в Монреальском университете в 1951 г., входили четыре камеры диаметром 18 *мм*, снабженные каждая 192 термопарами, включенными попарно навстречу друг другу, а также два внутренних гальванометра и два регистрирующих прибора типа «фотопена», в которых запись осуществлялась при помощи светового пучка. В предпринятой нами новой серии экспериментов этот микрокалориметр был опять использован для опытов с мышатами. Новый прибор включает в себя камеры диаметром 35 и 25 *мм*, снабженные соответственно 1880 и 1440 термопарами, связанными с регистрирующими микровольтметрами Лидса и Нортропа. На этом новом приборе мы при-

---

* Статья Анри Прата (Thérapie, XIV, 594—602, 1959) включена в книгу по предложению авторов.— *Прим. ред.*

меняли и аппараты для фотозаписи с вращающимся барабаном, связанные с гальванометрами, расположенными вне оболочек калориметра (рис. 3 и 4).

При проведении опытов в камеры был помещен едкий натр для поглощения углекислого газа и устранения возможности асфиксии. Вычисления показывают, что в этом случае общее тепловыделение увеличивается на 14—15% вследствие того, что реакция между едким натром и углекислым газом идет с выделением тепла. Однако форма кривой тепловыделения от этого не меняется. В самом деле, оба эти явления протекают согласованно: когда термогенез возрастает, находящееся в камере животное выделяет углекислый газ более активно, и, следовательно, реакция между $NaOH$ и CO_2 сопровождается большим выделением тепла. Таким образом, для того чтобы определить действительное тепловыделение животного, достаточно уменьшить на 15% отложенные на оси ординат величины, соответствующие полученной кривой.

На приводимых ниже рисунках дозы указаны в микрограммах на 1 *г* живого веса животного, или, что то же, в миллиграммах на 1 *кг*.

2. *Прохлорперазин, или стеметил*

Прохлорперазин, или стеметил (6140 RP), или кислый дималеат хлор-3-(метил-4″-пиперазинил)-3′-пропил-10-фенотиазина, имеет следующую структурную формулу:

S

Cl

N

$CH_2CH_2CH_2N\langle\quad\rangle NCH_3$, 2COOHCH = CHCOOH

Принято считать, что антиэметическое действие этого вещества, ведущее к угнетению секреции, приблизительно в 4 раза превышает по своей интенсивности аналогичное действие хлорпромазина и ларгактила [2, 4]. Напротив, гипотермические свойства стеметила, а равным образом и его потенцирующее влияние на анестезирующие вещества выражены более слабо. При проведении настоящего исследования нам было особенно интересно сравнить изменения термограмм, вызываемые стеметилом, с теми ранее описанными изменениями, которым подвергаются термограммы под воздействием ларгактила (см. разд. IX).

Термограмма *I* на рис. 1 показывает, какой получается результат, если мышонку в возрасте 24 часа и весом 1,4 *г* ввести внутрь при 22° дозу стеметила, соответствующую 140 *мг/кг*. На третьем часу после введения препарата (*Z*) на участке кривой *CD* наблюдается значительное снижение тепловыделения: оно падает до 40% нормального тепловыделения *AB*. Однако это снижение является лишь временным — начиная с пятого часа тепловыделение усиливается, а на шестнадцатом часу на участке кривой *EF* оно почти достигает нормы. Обращает на себя внимание тот факт, что нигде не происходит выравнивания тепловыделения, хотя введенная животному доза была довольно значительной. Между тем в опытах с ларгактилом нами было показано, что дозы порядка 1 *мкг*

на 1 *г* веса (т. е. 1 *мг/кг*) было уже достаточно для того, чтобы тепловыделение стало равномерным и чтобы в этом состоянии оно оставалось свыше 10 часов.

Термограмма *II* на рис. 1 выявляет действие на термогенез более сильной дозы стеметила (1,2 *г/кг*). На этот раз эффект выравнивания тепловыделения выражен ярко и сравним с тем эффектом, который при дозе, в 500 раз меньшей, дает ларгактил. Процесс сохраняет равномерный характер в течение более 24 часов, причем происходит сильное снижение

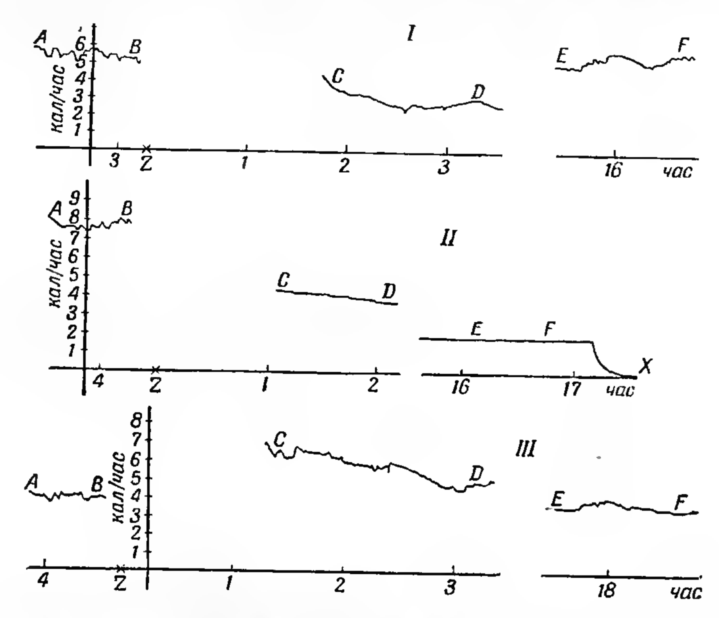


Рис. 1. Действие на термогенез мышат в возрасте от 12 до 48 часов введенного им внутрь прохлорперазина, или стеметила (6140 RP) при температуре окружающей среды от 20 до 22° (*I* — 22°; *II* — 21°; *III* — 20°). На осях ординат отложено тепловыделение в малых калориях в час.

AB — нормальный график, полученный через 3—4 часа после помещения животного в камеру, когда в приборе установилось тепловое равновесие; *Z* — момент введения животному препарата; *CD* — фаза депрессии термогенеза; *X* — проверка экспериментального нуля. Дозы: *I* — 140 *мг/кг*; *II* — 1200 *мг/кг*; *III* — 0,4 *мг/кг*. Записано при помощи «фотопена».

тепловыделения: на семнадцатом часу (*EF*) оно падает до 22% своей нормальной величины (*AB*). Отметим, что, несмотря на такую большую дозу стеметила, животное осталось живым и, следовательно, токсическое действие препарата невелико.

Термограмма *III* на рис. 1 получена при введении животному очень маленькой дозы препарата (0,4 *мг/кг*). На этот раз эффект получился диаметрально противоположным: вместо снижения термогенеза наблюдается его возрастание и на второй час после введения препарата (*C*) термогенез уже на 50% превышает нормальный (*AB*). Возвращение к норме происходит на пятнадцатом часу опыта (*EF*). Таким образом, стеметил обладает двухфазным действием: в малых дозах он усиливает термогенез, в больших подавляет его. В средних дозах (от 10 до 30 *мг/кг*) он не оказывает на термогенез заметного влияния (см. рис. 2, *I*).

Термограммы *II* и *III* на рис. 1 соответствуют двум крайним случаям нашего ряда опытов. Применявшиеся в этих двух случаях дозы относятся друг к другу, как 1 : 3000, и это ярко подчеркивает, как велико расстояние между минимальными эффективными дозами стеметила и его токсическими дозами и в каких широких пределах это дает возможность экспериментировать. С этой точки зрения стеметил глубоко отличается от курареподобных веществ, где эти две величины находятся в опасной близости друг от друга. На рис. 2 изображены результаты, которые можно получить, применяя — при другой температуре — дозы стеметила, занимающие промежуточное между этими крайними дозами положение.

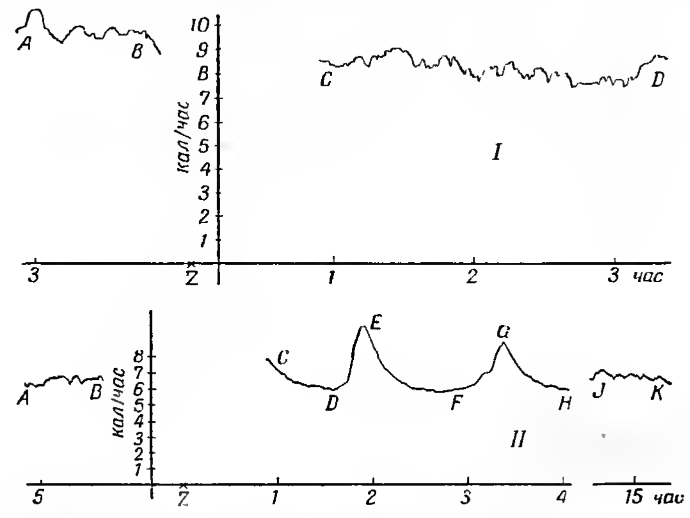


Рис. 2. Действие стеметила на термогенез мышат в возрасте от 10 до 15 часов при введении им препарата внутрь. Температура окружающей среды 34,3°. Дозы: *I* — 28 *мг/кг*; *II* — 70 *мг/кг*.

Обращают на себя внимание значительные колебания термогенеза *CD*, *EF*, *GH* (кривая II); *JK* — возвращение к норме через 15 *час* после введения животному препарата (*Z*).

Термограмма *I* на рис. 2 была получена при 34,3° для дозы 28 *мг/кг*. Из рисунка видно, что термограмма не подверглась здесь почти никаким изменениям; наблюдается лишь незначительная депрессия при отсутствии каких-либо отклонений в самой форме кривой. Дело в том, что снятый при такой дозе график занимает по своему характеру точно промежуточное положение между крайними проявлениями действия двухфазного агента, каким является стеметил,— между стимулирующим действием малых доз и депрессивным действием сильных (см. рис. 1).

Совсем иначе обстоит дело с термограммой *II* на рис. 2, полученной тоже при 34,3°, но для дозы 70 *мг/кг*. Эта более сильная доза дает очень четкий эффект нарушения нормального характера термогенеза, причем мелкие неправильные колебания *AB* сменяются крупными колебаниями *CDEFGH* с периодом, равным одному часу, и с амплитудой, достигающей 60% среднего нормального тепловыделения *AB*. В этом состоянии термогенез держится только в течение 6—7 часов, и на восьмом часу полностью восстанавливается норма (*JK*). Как и в других опытах, заметного токсического эффекта не наблюдается.

Термограмма *I* на рис. 3 показывает, какое действие при 23,5° производит на взрослую мышь весом 19 *г* доза стеметила 210 *мг/кг*. Результат

аналогичен тому, который выявлен на термограмме *I* рис. 1, снятой в опыте с мышонком, получившим дозу стеметила, близкую к только что

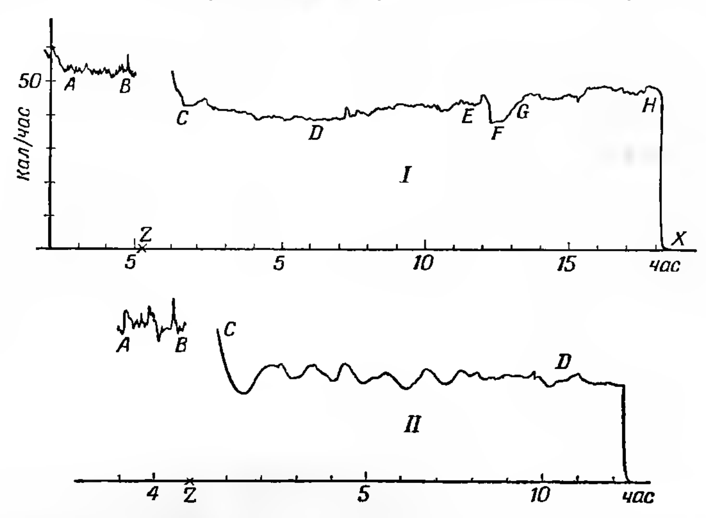


Рис. 3. Действие стеметила на термогенез взрослых мышей при введении им препарата внутрь.

Температура опыта *I* — 23,5°; *II* — 24°. *I* — доза 210 *мг/кг*, введенная самке весом 19 *г*; *II* — доза 48 *мг/кг*, введенная самцу весом 12 *г*. Во втором случае возникают термогенетические колебания. Фотозапись.

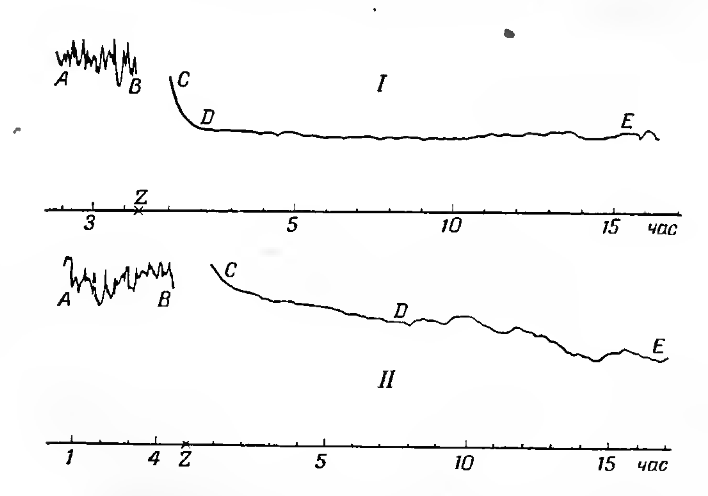


Рис. 4. Сравнение действия на термогенез взрослых мышей одной и той же дозы стеметила в 40 *мг/кг* при введении ее внутрь (*I*) и в форме инъекции (*II*).

AB — нормальный график; *CD* — депрессия в течение 16 *час* после введения препарата (*Z*). Температура: *I* — 22°, *II* — 24°. Фотозапись.

упомянутой, причем опыт проводился и при температуре, приближающейся к температуре данного опыта. Как видно из рисунков, при этих условиях имеет место временная депрессия термогенеза, сопровождающаяся частичным его урегулированием (*CD*) с возвращением к норме на тринадцатом часу после инъекции (*GH*).

На кривой *II* (рис. 3), полученной при меньшей дозе стеметила (48 *мг/кг*), можно наблюдать появление термогенетических колебаний, период которых несколько превышает час. Эти колебания напоминают выявляющиеся на графике *II* рис. 2, хотя при том же периоде они имеют меньшую амплитуду. А это доказывает, что колебания такого типа при соответствующих дозах свойственны как взрослым, так и новорожденным животным.

Из термограмм на рис. 4, полученных при 22 и 24° для взрослых самцов мыши, можно видеть, что одна и та же доза стеметила приводит к разным результатам в зависимости от того, дают ли ее животному внутрь (*I*) или вводят в форме инъекции (*II*). В первом случае наблюдается немедленное снижение термогенеза на 50% и осуществляется это снижение менее чем за час (*CD*), причем кривая принимает форму совершенно правильной горизонтальной линии; на таком уровне тепловыделение остается в течение более 15 часов (*DE*). Во втором случае (кривая *II*) снижение термогенеза носит прогрессивный характер (*CDE*) и растягивается на 16 часов, но полного урегулирования при этом не наблюдается, т. е. стабилизации термогенеза не происходит. Следует отметить, однако, что через 15 часов после введения препарата на участке *E* оба графика дают весьма точное совпадение. Эффект депрессии термогенеза и его колебания сохраняются в дальнейшем далеко за пределами этого срока.

3. Аминопромазин, или лиспамол

Аминопромазин, или лиспамол (3828 RP), или фумарат [бис(биметиламино)-2′-, 3-пропил]-10-фентотиазина, имеет формулу

S

N

$CH_2CHCH_2N(CH_3)_2$

$N(CH_3)_2$

$HOOCCH=CHCOOH$

Он обладает спазмолитическим и антигистаминным действием.

Мы изучали влияние этого препарата на термогенез как взрослых, так и молодых мышей, вводя его животным внутрь. Термограмма *I* на рис. 5 показывает, какое действие производит на мышонка возрастом 24 часа и весом 1,50 *г* доза лиспамола, соответствующая 26 *мг/кг*. Прежде всего наблюдается усиление термогенеза (*C*), а затем постепенное возвращение к норме (*CDE*), причем этот процесс заканчивается к концу третьего часа. Урегулирования термогенеза не происходит. Ни малейшего токсического эффекта не заметно.

Что касается термограммы *II* на рис. 5, то доза в этом случае была взята несколько большая (50 *мг/кг*). Кривая *CD* указывает на депрессию тепловыделения. Итак, лиспамол обладает двухфазным действием — усиливая термогенез при слабых дозах, он подавляет его при более сильных. Применяя еще большие дозы (превышающие 80 *мг/кг*), мы наблюдали некоторый токсический эффект, причем мышата оказались более

чувствительными в этом отношении, чем взрослые мыши. Известно, кстати, что мыши более чувствительны к этому препарату, чем крысы. В целом

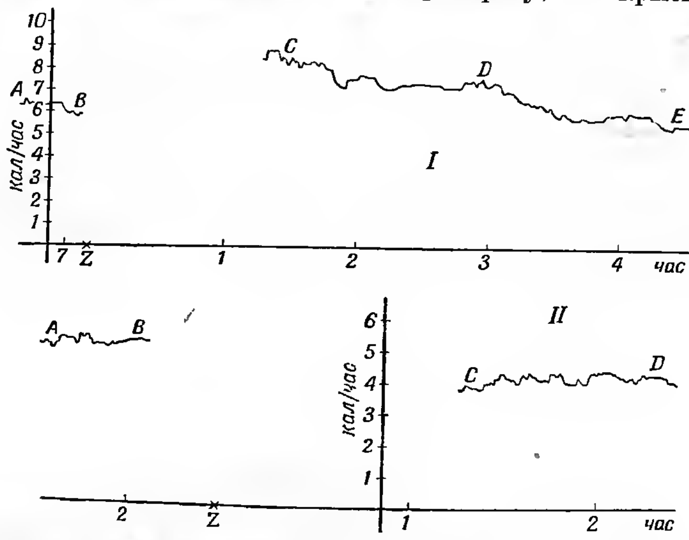


Рис. 5. Действие аминопромазина, или лиспамола (3828 RP) на термогенез мышат в возрасте от 6 до 24 часов при введении им препарата внутрь.

Температура окружающей среды: I — 22°, II — 23°. I — доза 26 *мг/кг*, временный подъем термогенеза (*CD*); II — доза 50 *мг/кг*, депрессия термогенеза (*CD*). При сравнении термограмм выявляется двухфазное действие препарата.

выяснилось, что лиспамол определенно оказывает на термогенез мышей менее активное действие, чем стеметил. Совсем иначе обстоит дело с тем препаратом, о котором идет речь ниже.

4. *Левомепромазин, или нозинан*

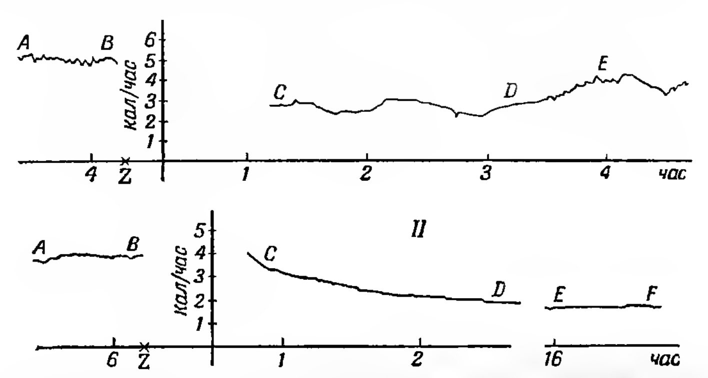
Левомепромазин, или нозинан (7044RP), или кислый малеат левометокси-3(диметиламино-3′-метил-2′-пропил)-10 фенотиазина, имеет следующую формулу:

S
(фенотиазиновое ядро) $—O—CH_3$ $\quad$ $CHCOOH$ ‖ $CHCOOH$
N
|
CH_2
|
CH
$H_3C\backslash$ / \
NH_2C $\quad$ CH_3
$H_3C/$

Препарат был изучен Курвуазье, Дюкро, Фурнелем и Жюлу [3], которые показали, что он обладает невролептическими, гипотермическими, спазмолитическими и антигистаминными свойствами, а также способ-

ностью угнетать секреторные функции и потенциировать наркотики. Зигвальд, Хенн, Бутье, Реймондо и Кетен [6], со своей стороны, сообщили о его применении в неврологии и психиатрии.

Мы сочли интересным исследовать влияние левомепромазина на термогенез мышей. Термограмма *I* на рис. 6 демонстрирует результаты сделанной мышонку инъекции препарата в дозе, соответствующей 0,07 *мг/кг*. Опыт проводился при 21°. Меньше чем за час тепловыделение снижается (*CD*) до половины своей нормальной величины (*AB*); однако полного урегулирования тепловыделения на наступает. Эффект, который дает эта низкая доза, носит только временный характер, и начиная с третьего часа после инъекции (*DE*) происходит постепенное возвращение к норме.



Р и с. 6. Действие левомепромазина, или позинана (7044 RP), в форме инъекций на термогенез мышат в возрасте от 8 до 24 часов при температуре 21° (*I*) и 22° (*II*).
Доза *I* — 0,07 *мг/кг*; *II* — 0,9 *мг/кг*.

Термограмма *II* на рис. 6 получена в других условиях. Доза бралась в 13 раз большая (0,9 *мг/кг*). На этот раз через три часа наступает полное урегулирование термогенеза (*D*), которому сопутствует снижение его на 50%, что наблюдалось и в предыдущем случае. Тепловыделение сохраняет равномерный характер свыше 16 часов (*EF*).

Эти две записи выявляют очень высокую активность препарата. Примененные в данном случае дозы значительно ниже, чем дозы испытанных нами ранее веществ, угнетающих секрецию (исключение составляет кривая *III* на рис. 1, где, однако, эффект был обратным), и тем не менее результаты получились весьма ощутимые. Так, например, термограмма *II* на рис. 6 похожа на кривую *II* рис. 1, хотя последняя получена для дозы стеметила, в 1300 раз превышающей дозу исследуемого препарата (7044 RP).

Термограмма *I* на рис. 6 сравнима с кривой *I* на рис. 1, когда доза стеметила была в 2000 раз больше. Таким образом, можно сказать, что с точки зрения своей способности снижать тепловыделение у мышей препарат (7044 RP) оказался в 1000—2000 раз активнее стеметила.

5. *Перфеназин, или трилафон*

Перфеназин, или трилафон,— препарат, изготовленный фирмой «Шеринг». На рис. 7 изображено действие, которое оказала на термогенез мышонка при 23° инъекция трилафона в дозе 1,6 *мг/кг*: наблюдается снижение термогенеза примерно на 30%, причем полного его урегулирова-

ния не происходит. Полученный результат сравним с тем, который дает в 60 раз большая доза стеметила. Вместе с тем известно, что трилафон

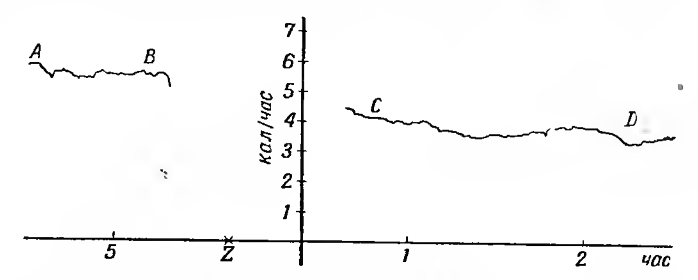


Рис. 7. Действие перфеназина (трилафона), введенного путем инъекции, на термогенез мышонка в возрасте 24 часов, весящего 1,2 *г*. Температура 23°, доза 1,6 *мг/кг*.

рассматривается как вещество, которое в качестве гипотермического препарата в 5 раз активнее ларгактила.

6. Выводы

Исследование четырех производных фенотиазина, обладающих спазмолитическими свойствами и способностью угнетать секреторные функции, проведено нами с целью изучения влияния этих веществ на термогенез мышей. Это исследование дало нам возможность выявить депрессивное действие, оказываемое этими веществами на тепловыделение, а при больших дозах отметить и случаи урегулирования тепловыделения. В результате проделанной работы мы установили, что левомепромазин (препарат 7044 RP, или нозинан) отличается большой активностью в этом отношении: он по крайней мере в 1000 раз более эффективен, чем прохлорперазин (препарат 6140 RP, или стеметил). Напротив, аминопромазин (препарат 3828, или лиспамол) оказался значительно менее активным, чем прохлорперазин.

В отношении прохлорперазина одним из наиболее интересных результатов оказался установленный нами факт, что этот препарат позволяет экспериментировать в очень широких пределах, поскольку отношение минимальных эффективных доз к токсическим составляет 1 : 3000. Кроме того, как для прохлорперазина, так и для аминопромазина мы имели возможность выявить двухфазный характер действия этих препаратов (усиление термогенеза при слабых дозах и снижение его при дозах более сильных).

Считаю приятным долгом выразить мою благодарность директору Монреальского химико-фармацевтического завода Авону, передавшему мне образцы препаратов, изготовленных в его лабораториях, и сообщившему ряд полезных сведений о их свойствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvet E., Prat H., Progrès récents en microcalorimétrie, Dunod (1958).
2. Courvoisier S., Ducrot R., Fournel J., Julou L., Propriétés pharmacodynamiques générales de la prochlorpérazine (6140 RP), C. R. Soc. Biol., **151**, 1144—1148 (1957).
3. Courvoisier S., Ducrot R., Fournel J., Julou L., Propriétés pharmacodynamiques générales de la lévomépromazine (7044 RP), C. R. Soc. Biol., **151**, 1378—138 (1957).

4. Ducrot R., Koetschet P., Propriétés anti-émétiques d'un nouveau dérivé de la phénothiazine, Congrès Int. Physiol. Bruxelles, 1956.
5. Prat H., Thermogénèse du souriceau nouveau-né, Rev. Can. Biol., 13, 18—45 (1954).
6. Sigwald J., Henne, Bouttier, Raymondeaud, Quétin, Activité d'une nouvelle phénothiazine en psychiâtrie et en neurologie (7044 RP), Presse méd., 87, 2011—2025 (1956).

XII. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОГЕНЕЗА МЫШИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ*

1. *Введение*

В ряде работ (см. другие разделы этой части книги и список литературы) мы сообщили об исследованиях, проводившихся в нашей лаборатории и имевших целью проанализировать при помощи микрокалориметров Кальве с непрерывной записью те изменения, которым подвергается термогенез животных, растений и микроорганизмов под действием различных химических и физических агентов. Из живых объектов, служивших в качестве материала, мы чаще всего экспериментировали с мышами. Нашими наблюдениями охвачено до настоящего времени около 400 экземпляров мышей разных возрастов, начиная с новорожденных и кончая взрослыми особями.

Мы поставили себе целью исследовать нарушения термогенеза под влиянием ряда заранее намеченных факторов, но каждую из таких регистраций мы начинали с записи нормального термогенеза, которая проводилась в течение многих часов и предшествовала каким бы то ни было воздействиям внешних агентов, вызывающих эти нарушения. Сравнивая между собой записи нормального термогенеза особей разного возраста, мы получаем возможность оценить влияние, оказываемое на термогенез процессом старения. Главнейшее условие, которое следует при этом соблюдать, заключается в том, что для сравнения необходимо брать термограммы, полученные при одной и той же температуре окружающей среды, поскольку эта температура, как было установлено нами ранее (1954 г.), оказывает сильное действие на тепловыделение мышонка, особенно в начале его жизни. Нередко мы вели опыты в оптимальных условиях, используя одно и то же животное для получения серии термограмм, причем записи были отделены друг от друга промежутками в несколько дней. В таких случаях предпочтительно ограничиваться изучением одного только старения как такового, не подвергая исследуемый объект действию каких-либо химических агентов, с тем чтобы свести нарушения термогенеза к минимуму.

В первую очередь мы в общих чертах рассмотрим здесь изменения, возникающие в термограммах, т. е. проследим, с одной стороны, изменение характера кривых, а с другой — регулярное возрастание абсолютного термогенеза (эту величину мы будем выражать в *кал/час*), причем и то и другое рассмотрим с точки зрения зависимости этих явлений от возраста. Затем мы обратимся к вопросу о воздействии, оказываемом окружающей температурой на термогенез животных разного возраста. Мы увидим также, как изменяется вес животных с момента рождения до

* Работа Анри Прата и Люси Роберж, опубликованная в Revue Canadienne de Biologie, 19, 1, 80—93, april 1960. По предложению авторов эта статья включена в русское издание данной книги.— *Прим. ред.*

достижения ими взрослого состояния. Наконец, мы вычислим значения относительного термогенеза, выражая их в калориях в час на 1 *г* живого веса, и проследим за их изменениями, связанными со старением.

Следует отметить, что все животные хорошо переносили такого рода экспериментирование. За их состоянием велись наблюдения, показавшие, что после пребывания в микрокалориметре, продолжавшегося от нескольких часов до двух дней, они жили и развивались совершенно так же, как и контрольные животные. Некоторые из них проводили в микрокалориметрической камере по десять дней подряд, причем в сумме эти десятидневные периоды, разделенные периодами отдыха, последовательно доводились до 30 дней без какого-либо вреда для животных.

Для своих опытов мы всегда брали белых мышей, разводимых в лаборатории. Они были выведены путем «инбридинга» и принадлежали к численно ограниченной чистопородной популяции, так что их исходная генетическая гомогенность была безупречной настолько, насколько это возможно. Чтобы еще в большей степени гарантировать сопоставимость результатов, сравнения всегда делались (в пределах возможного) для животных одного и того же помета или же, как это уже было указано выше, сравнивались между собой данные, полученные даже для одной и той же особи, но в разном возрасте. Предосторожности такого рода при подобных исследованиях необходимы, поскольку, как мы уже подчеркивали в других работах (1954 г.), индивидуальные колебания гораздо сильнее сказываются на физиологических проявлениях организма (например, на его среднем термогенезе — абсолютном и относительном), чем на его анатомических или гистологических свойствах. Впрочем, как показано в дальнейшем, тепловыделение время от времени подвергается весьма широким колебаниям и у одной и той же особи.

2. Изменения формы термограмм и колебания абсолютного термогенеза в зависимости от возраста

На рис. 1 отражены одновременно как изменения кривых тепловыделения в процессе старения мыши с момента рождения до 30-го дня жизни, так и происходящий при этом подъем среднего абсолютного уровня термогенеза; все это — при температуре окружающей среды от 23 до 27°.

Приведенные графики показывают, что в момент рождения мышонка тепловыделение у него очень низко — порядка 4—5 *кал/час*, и на кривой термогенеза нет сколько-нибудь ярко выраженных неровностей. Затем тепловыделение быстро возрастает, достигая к концу 24 часов в среднем 9 *кал/час*, а к концу трех дней — 15 *кал/час*, причем колебания термогенеза становятся все более и более резкими.

После быстрого подъема, наблюдающегося в первые дни, возрастание термогенеза идет в дальнейшем более умеренно, достигая к концу первой недели среднего уровня, равного примерно 30 *кал/час*, затем, по прошествии 12 дней,— 45, через 18 дней — 70 и, наконец, по истечении месяца — 90 *кал/час*. Речь идет здесь только о средних уровнях термогенеза, так как даже у одной и той же особи наблюдаются значительные колебания тепловыделения; при этом одни из этих колебаний характеризуются небольшой амплитудой и коротким периодом и записываются в форме причудливых волнообразных изгибов графика; другие же более значительны по величине и отличаются большей продолжительностью, что зависит от чередования периодов сна с периодами более или менее интен-

сивной активности животного. Колебания обоих типов становятся все более ярко выраженными по мере старения объекта. Чтобы по возможности избежать влияния колебаний второго типа, мы сравниваем здесь

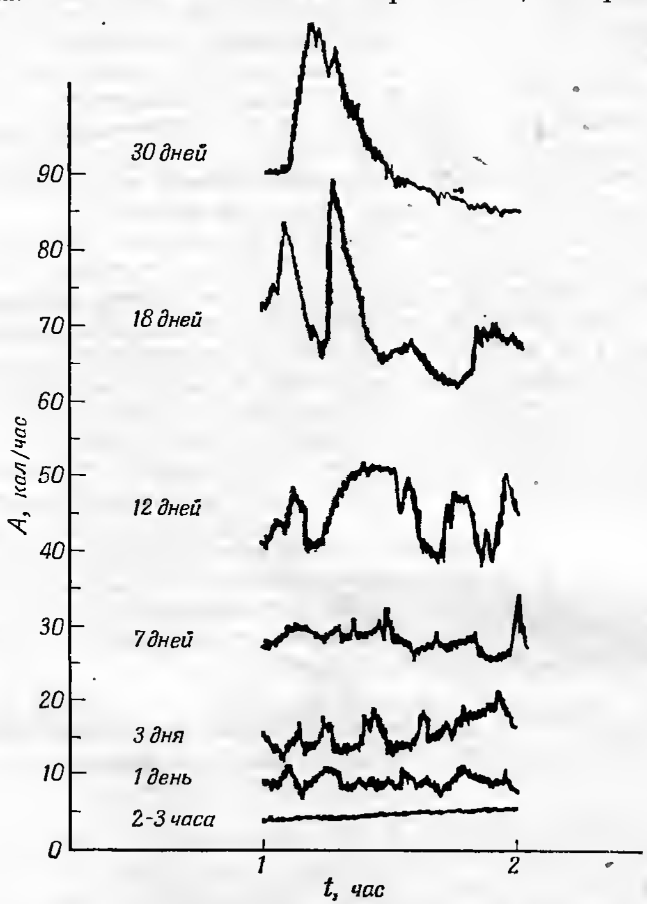


Рис. 1. Термограммы мыши в разном возрасте — от 2 часов до 30 дней. Температура окружающей среды 23—27°. На оси абсцисс отложены часы с момента начала каждого опыта, по оси ординат — величины тепловыделения, выраженные в *кал/час.*

только те графики, которые были получены между первым и третьим часом после помещения животного в калориметрическую камеру. К этому времени тепловые возмущения, характерные для начала опыта, уже миновали, и животное пришло в спокойное состояние, но вместе с тем еще не достигнута фаза сна и гипотермии, что иногда наблюдается несколькими часами позже. От одной особи к другой различия бывают очень велики как в отношении среднего уровня, так и самого характера тепловыделения.

3. Зависимость термогенеза от температуры окружающей среды

На рис. 2 показаны средние значения абсолютной величины тепловыделения у животных в возрасте от рождения до 48 часов; наблюдения

велись в пределах температур от 19 до 37°. Цифрами, помещенными около точек и крестиков, обозначена температура. Крестики (*II*) относятся к опытам, проводившимся при температурах от 30 до 37°, точки (*I*) — от 19 до 26°.

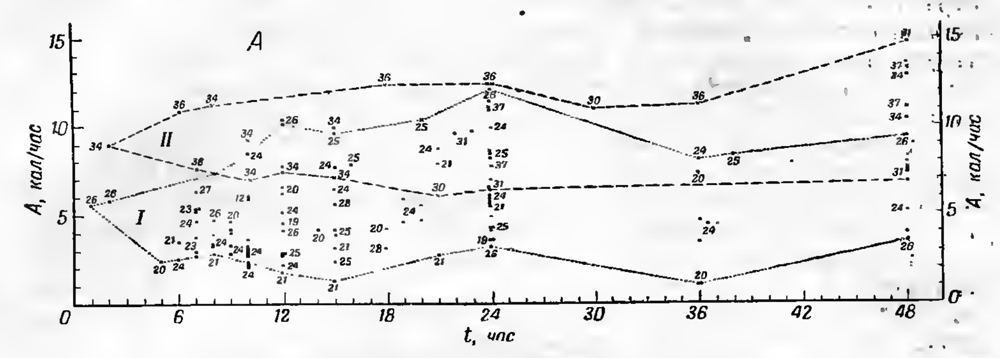


Рис. 2. Абсолютный термогенез мышат в возрасте от рождения до 48 часов. Точками (*I*) обозначены величины тепловыделения при температуре окружающей среды от 19 до 26°, крестиками (*II*) — от 30 до 37°.

Рис. 3. Абсолютный термогенез мышей в возрасте от 3 до 30 дней (обозначения те же, что и на рис. 2).

Разброс результатов измерений получился значительным; тем не менее ясно видно, что «туманность», образуемая скоплением точек, не совпадает в точности с «туманностью», образуемой крестиками: она расположена заметно ниже, особенно в начале графика. Это объясняется тем,

что мышонок, как, впрочем, и все млекопитающие, в первое время после рождения еще не является настоящим гомеотермным животным. Как мы уже указывали в предыдущих публикациях, термогенез новорожденного мышонка при низкой температуре ниже, а при высокой выше: реакция, характерная для пойкилотермов. Только на 3-й или на 4-й день жизни тепловыделение животного постепенно становится независимым от температуры окружающей среды (рис. 3). Начиная с 8-го часа обе туманности (I и II) понемногу сближаются, находя друг на друга краями, и только по истечении 3-го дня они проявляют тенденцию к полному совмещению.

В течение двух первых дней, при температурах от 30 до 37° (II), средний термогенез возрастает только на 10%, переходя от 9 к 10 *кал/час*. В то же время колебания увеличиваются: тепловыделение составляет от 7 до 11 *кал/час* в первые 12 часов и от 7 до 15 *кал/час* к концу 48 часов.

В пределах температур окружающей среды от 19 до 26° среднее тепловыделение в течение первых десяти часов составляет только 4,5 *кал/час*, но к 48-му часу оно достигает 6,5 *кал/час*. Таким образом, в этом случае начальное тепловыделение вдвое слабее, чем при температурах от 30 до 37°, но усиление тепловыделения, связанное со старением, здесь определенно более значительно, так как за 42 часа оно достигает 40%. Вот почему «туманности» *I* и *II* по прошествии 3-го дня сливаются друг с другом.

Рис. 3 представляет собой продолжение предыдущего рисунка и отражает средние величины тепловыделения у животных в возрасте от 3 до 30 дней. Здесь опять обращают на себя внимание значительные индивидуальные расхождения, но суммарное возрастание термогенеза совершенно очевидно: его средняя величина достигает на 30-й день приблизительно 90 *кал/час*, причем индивидуальные колебания могут доходить до 50%.

4. *Увеличение веса мышат*

На рис. 4 представлен вес изучавшихся мышей в зависимости от возраста; определения производились для животных в возрасте до 4 дней. Рис. 5 служит продолжением рисунка 4 — на нем показан вес мышей возрастом от 2 до 45 дней. На фоне довольно широких индивидуальных колебаний здесь нетрудно заметить увеличение среднего веса: он возрастает примерно с 1,2 *г* для мышонка в момент рождения до 17,5 *г* для животного, достигшего взрослого состояния.

Рис. 4 показывает, что в течение первых четырех дней индивидуальные расхождения могут достигать по отношению к среднему весу 30% — как в большую, так и в меньшую сторону. Из рис. 5 видно, что позже, с 5-го по 7-й день, эти отклонения могут увеличиваться, доходя до 50%, но в дальнейшем они становятся заметно меньше: приблизительно на 20-й день они снижаются до величины, не превышающей 25%, а на 40-й день не поднимаются выше 12%.

Эти изменения веса позволяют вычислить относительный термогенез, т. е. выделение тепла, отнесенное к 1 *г* живой массы животного. С другой стороны, они приводят нас к выводу, что индивидуальные колебания термогенеза в известной мере сопряжены с колебаниями веса (наиболее тяжелые животные выделяют, вообще говоря, больше тепла, хотя и не всегда), откуда можно вывести заключение, что значения относительного термогенеза дают все же несколько меньшие расхождения, чем величины абсолютного термогенеза.

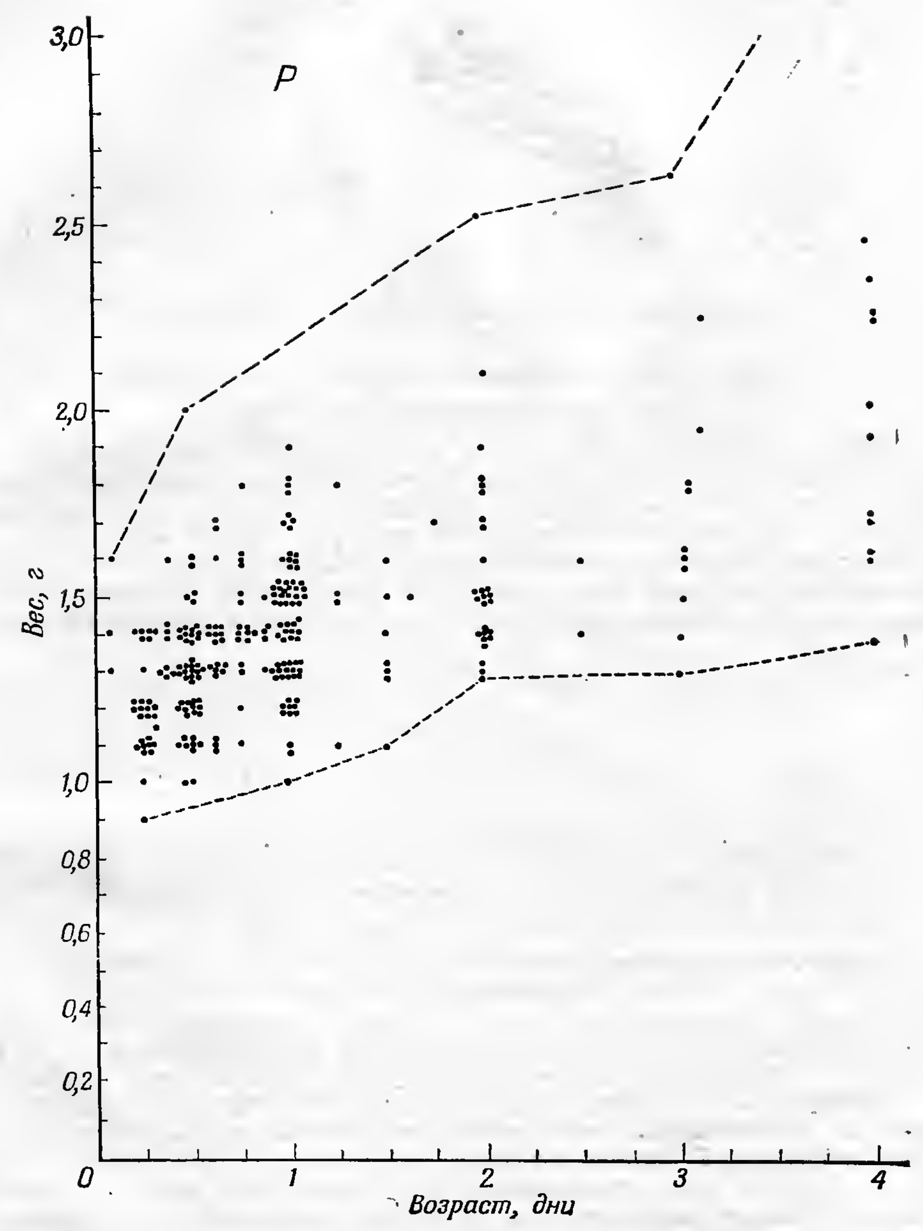


Рис. 4. Изменения веса мышат в возрасте от рождения до 4 дней.

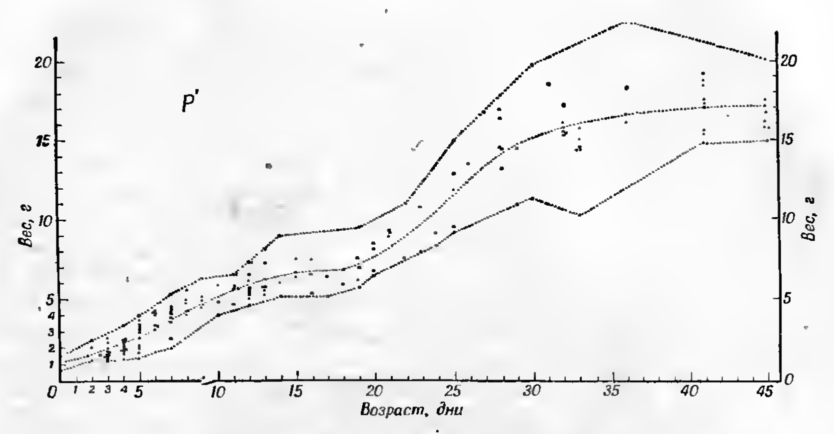


Рис. 5. Изменения веса мышей в возрасте от 2 до 45 дней.

5. Изменения относительного термогенеза в зависимости от возраста

Если известен вес животного и его абсолютный термогенез, то нетрудно, разделив вторую цифру на первую, в любой данный момент определить для каждого из экспериментальных животных его относительный термогенез, выраженный в калориях в час на 1 *г* живой массы.

На рис. 6 приведены изменения относительного термогенеза в течение первых двух дней опыта. Здесь, как и на рис. 2, где представлены данные по абсолютному термогенезу, тоже различимы две «туманности»,

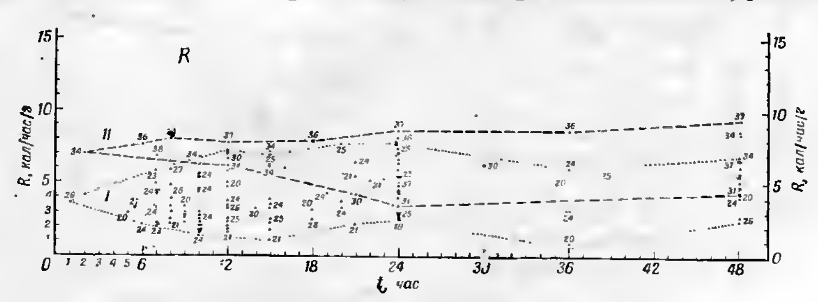


Рис. 6. Относительный термогенез мышат в возрасте от рождения до 48 часов (обозначения те же, что и на рис. 2).

одна из которых (*I*) соответствует температуре окружающей среды от 19 до 26° (точки), а другая (*II*) — температуре от 30 до 37° (крестики).

Туманность *II* указывает на то, что при температуре от 30 до 37° средний относительный термогенез новорожденного мышонка равен 7 *кал/час/г*; через 24 часа он снижается до 6 *кал/час/г* и, наконец, по истечении 48 часов снова возвращается к исходному уровню 7 *кал/час/г*. Индивидуальные расхождения могут достигать здесь 35% в ту и другую сторону, причем они выражены менее резко, нежели изменения абсолютного термогенеза, где эти расхождения превышали 40%. Туманность *I* показывает, что при температуре от 19 до 26° средний относительный термогенез мышонка в момент рождения равняется 3,5—4 *кал/час/г*, а затем через 24 часа поднимается до 5 *кал/час/г*, после чего удер-

живается на этом уровне вплоть до 48-го часа. Индивидуальные расхождения достигают через 12 часов 65%, через 24 часа — 50%, а через 48 часов — 45%; следовательно, они обнаруживают тенденцию к снижению. В то же время обе туманности (*I* и *II*) стремятся слиться друг с другом: по истечении четырех дней они уже не различимы каждая по отдельности, так как у животных вырабатывается гомеотермность. В дальнейшем сохраняются только индивидуальные колебания, всегда весьма

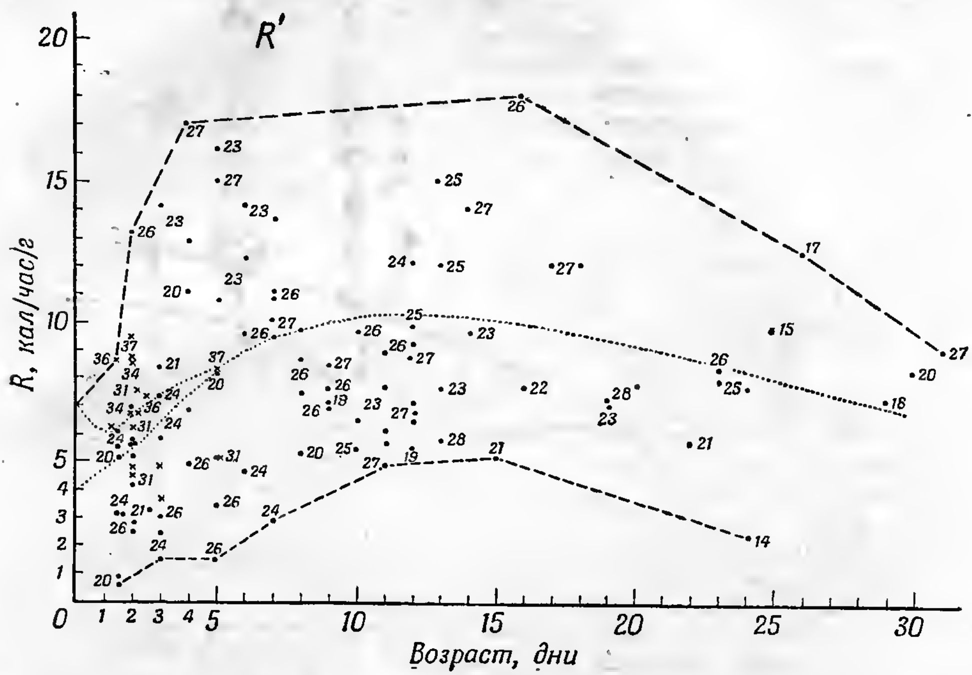


Рис. 7. Относительный термогенез мышей в возрасте от 2 до 30 дней (обозначения те же, что и на рис. 2).

значительные, как на это указывает рис. 7, где представлены данные по относительному термогенезу за время с 2-го по 30-й день. Если сравнить этот последний рисунок с рис. 3, отражающим значения абсолютного термогенеза, то между обоими графиками можно установить глубокие различия, выраженные более резко, чем те, которые обнаруживались при сравнении рис. 2 и 6. В самом деле, по прошествии 5-го дня вес животных быстро увеличивается (см. рис. 5), причем это увеличение происходит быстрее, чем возрастают значения термогенеза. В результате средняя кривая относительного термогенеза (рис. 7) в период между 5-м и 7-м днем тоже поднимается с 8 до 10 *кал/час/г*, но в дальнейшем с 7-го по 15-й день она только удерживается на этом уровне, не превышая его, а затем начинает медленно снижаться, доходя к 30-му дню приблизительно до 7 *кал/час/г*.

Некоторые экземпляры животных могут достигать более высоких значений относительного термогенеза, доходящих до 18 *кал/час/г* (наивысшие точки на рис. 7). Следует отметить, что в таких случаях это происходит всегда в период между 5-м и 16-м днем. Мы имели возможность наблюдать за одним и тем же животным в течение месяца и зарегистрировать для него при 27° следующие величины относительного термогенеза:

на 2-й час опыта — 4 *кал/час/г*, на 48-й *час* — 13, на 5-й день — 15, на 14-й день — 14, на 25-й день — 10, на 31-й день — 9 *кал/час/г*. В данном случае особь обнаружила исключительно интенсивный термогенез. Но особенно интересно здесь то, что индивидуальная кривая ее среднего относительного термогенеза изменялась в зависимости от возраста так же, как и кривая средних значений относительного термогенеза всей популяции в целом: с 1-го по 5-й день эта кривая дала интенсивный рост, затем с 5-го по 15-й день она удерживалась на высоком уровне и, наконец, с 15-го по 30-й день стала медленно снижаться. Таким образом, анализ этого частного случая подтверждает суммарные результаты, полученные для всей массы изучавшихся животных.

Рисунок 8, где подытожены все проведенные наблюдения, дает возможность сравнить за период в 35 дней средние кривые веса (PP') абсолютного термогенеза (AA') и относительного термогенеза (RR').

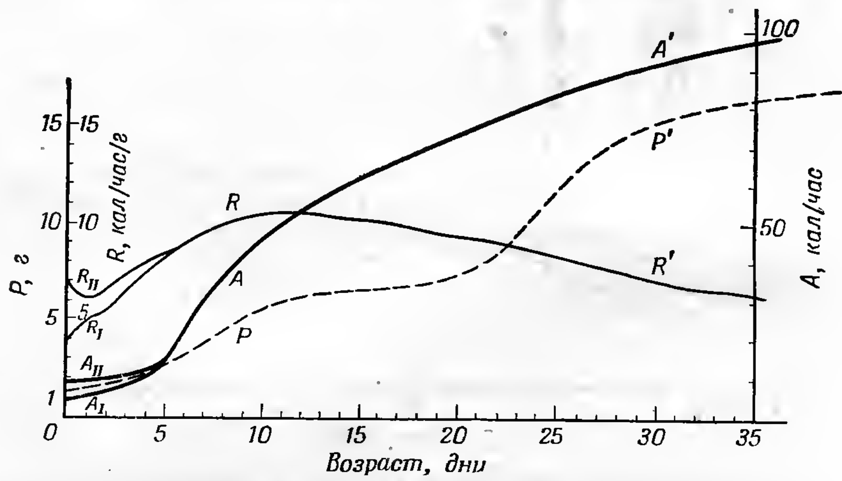


Рис. 8. Сравнение средних значений веса (PP') абсолютного термогенеза (AA') и относительного термогенеза (RR') в зависимости от возраста, начиная от рождения до 35 дней. Значения AA', отложенные по оси ординат справа, выражены в калориях в час, значения PP' и RR', отложенные по оси ординат слева, выражены соответственно в граммах и в калориях в час на 1 *г* веса животного.

Кривая PP' повышается неравномерно. С момента рождения по 4—5-й день вес мышат увеличивается примерно вдвое, возрастая в среднем с 1,2 до 2,5 *г*. Увеличение веса продолжает идти довольно быстро до 12-го дня, когда животное достигает в среднем 6 *г*. Затем с 13-го по 20-й день увеличение веса замедляется, но после этого вес снова возрастает в период между 20-м и 30-м днем, причем средний вес с 7 *г* увеличивается до 15 *г*. В следующий период возрастание веса снова замедляется: с 35-го по 40-й день он увеличивается с 16 *г* лишь до 17 *г*. В дальнейшем заметного увеличения веса больше не происходит.

Кривая абсолютного термогенеза AA' начинается двумя ветвями A_I и A_{II}, из которых одна (A_I) соответствует окружающим температурам от 19 до 26°, а другая (A_{II}) — от 30 до 37°, как это имело место и ранее (см. рис. 2). После этого, с 5-го по 10-й день, абсолютный термогенез быстро возрастает, поднимаясь в среднем с 15 до 50 *кал/час*. Затем возрастание термогенеза начинает идти более медленно, достигая к концу первого месяца 90 *кал/час*.

Кривая RR' вначале тоже имеет две ветви (R_I и R_{II}) в соответствии с тем, что мы видели на рис. 6: ветвь R_I отражает величины относительного термогенеза при температурах окружающей среды от 19 до 26°, а ветвь R_{II} — от 30 до 37°. Но по прошествии первых дней опыта ход кривой RR' становится в значительной мере отличным от хода кривой AA'. Начиная с 7-го дня средний относительный термогенез достигает потолка примерно на уровне 10 *кал/час/г*, а с 15-го дня он медленно ослабевает, снижаясь к 30-му дню приблизительно до 7 *кал/час/г*. Таким образом, в период между 5-м и 30-м днем здесь четко выявляется максимум активности, прежде всего в отношении роста, а затем и термогенеза, т. е. обмена веществ,— явление, связанное с приобретаемой животными гомеотермностью.

6. *Краткое содержание и выводы*

Наши наблюдения над термогенезом мышей, проводившиеся в течение 8 лет, охватывают свыше 400 экземпляров этих животных и дают нам возможность прийти к следующим выводам, касающимся нормального термогенеза (об изменениях термогенеза под влиянием химических и физических воздействий сообщается в других публикациях).

1. В течение первых трех дней жизни мышонок еще не является гомеотермным животным: его термогенез снижается, если температура внешней среды падает, а это — реакция, свойственная пойкилотермам.

2. С момента рождения до конца второго дня жизни при температурах окружающей среды от 30 до 37° средняя величина абсолютного тепловыделения поднимается с 9 до 10 *кал/час*, т. е. на 10%, а колебания термогенеза увеличиваются.

3. В течение того же периода, но при температурах от 19 до 26°, среднее тепловыделение возрастает с 4,5 *кал/час* до 6,5 *кал/час*, т. е. на 40%. Таким образом, если исходный термогенез при низкой температуре ниже, чем при высокой, то в дальнейшем в связи с процессом старения он растет быстрее и по прошествии трех дней оба ряда величин выравниваются.

4. Средние величины абсолютного термогенеза животных одного возраста и при одинаковой температуре для разных особей очень различны: эти расхождения по отношению к общей средней величине термогенеза могут превышать 50%. При низкой температуре внешней среды (от 19 до 26°) они больше, чем при высокой (от 30 до 37°). Кроме того, сама форма термограмм, отражающая характерные особенности процессов тепловыделения, широко варьирует от особи к особи.

5. Различия между величинами абсолютного термогенеза лишь частично связаны со значительными различиями в весе, характерными для особей одного и того же возраста. Величины относительного термогенеза, выраженные в *кал/час* на 1 *г* живой массы, несколько менее изменчивы, чем значения абсолютного термогенеза, но и они обнаруживают значительные индивидуальные расхождения.

6. В течение первого месяца жизни при температурах внешней среды от 19 до 27° общая средняя величина абсолютного термогенеза поднимается с 4,5 до 90 *кал/час*, причем колебания абсолютного тепловыделения становятся все более резко выраженными.

7. В течение первой недели при тех же температурных условиях общая средняя величина относительного термогенеза возрастает с 3,5 до 10 *кал/час/г*. Несколько дней она держится на этом уровне, а затем, по-

прошествии 15-го дня, медленно снижается, доходя к концу первого месяца до 8 *кал/час/г*. В отношении как общей средней величины относительного термогенеза, так и относительного термогенеза отдельных особей, за которыми мы имели возможность на протяжении месяца вести лишь ненадолго прерывавшиеся наблюдения, нами установлено существование максимума, имеющего место между 5 и 13 или 15-м днями и связанного с началом возникновения гомеотермности и с фазой очень быстрого увеличения веса.

Эти результаты действительны по отношению к животным, разводившимся в наших лабораториях, и к тем условиям, в которых они содержались (питание, температура, влажность и т. д.). Мы не считаем, что животные других генетических линий, выращиваемые в других условиях среды и питания, должны обязательно дать такие же кривые. Впрочем, подобная же оговорка должна быть сделана и по отношению к любому физиологическому исследованию. Однако мы считали полезным систематизировать полученные результаты, с тем чтобы они могли быть взяты за основу при дальнейшем изучении нашего живого материала. В самом деле, конечная цель наших работ заключается в выявлении изменений, привносимых в термогенез животных физическими и химическими агентами. Поэтому нам необходимо знать в общих чертах, какие изменения вносит в нормальное тепловыделение наших подопытных животных самый процесс старения вне зависимости от каких бы то ни было внешних вмешательств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod, Paris, 1958.
2. Prat H., Thermogénèse du souriceau nouveau-né, Rev. Can. Biol., 13, 18—54 (1954).
3. Prat H., Influence exercée par l'anesthésie sur la thermogénèse du souriceau, Rev. Can. Biol., 14, 1—7 (1955).

XIII. ТЕРМОГЕНЕЗ МЫШЕЙ В ВОЗРАСТЕ СТАРШЕ 30 ДНЕЙ*

В опубликованной недавно работе** мы дали сводку наших наблюдений над нормальным термогенезом мышей — наблюдений, основанных на изучении 400 особей в возрасте от рождения до 30 дней. Представленные в этой сводке данные были получены в опытах без применения каких-либо воздействий химического характера на термогенез животных, причем температура окружающей среды была в пределах от 19 до 37°. Эти данные имели важное значение в качестве отправной точки для наших фармакодинамических опытов. Действительно, чтобы иметь возможность проанализировать влияние химических факторов на животных разного возраста, прежде всего необходимо было учесть при проведении экспериментов те нормальные изменения, которые вносит в термогенез самый процесс старения подопытных животных.

После выхода в свет упомянутой статьи мы поставили несколько серий новых опытов, на этот раз при одной и той же температуре (23—24°) и на небольшом количестве специально подобранных (генетически одно-

* Работа Анри Прата и Люси Роберж, опубликованная в Revue Canadienne de Biologie, 19, 4, 377—382, décembre 1960. Статья включена в русское издание данной книги по предложению авторов.— *Прим. ред.*

** См. предшествующий раздел (стр. 432).— *Прим. ред.*

родных и во всех других отношениях идентичных) особей, причем их термогенез мы записывали через регулярные интервалы в несколько дней. Эти животные выращивались в условиях изоляции и не подвергались каким-либо иным формам экспериментирования, и поэтому производившиеся в последовательном порядке записи их термогенеза давали возможность оценить колебания тепловыделения исключительно как функцию процесса старения. Поскольку для каждой серии опытов использовался только один и тот же объект, постольку и вмешательство индивидуальных различий было в данном случае устранено.

Вес некоторых из этих животных — самцов, а частично и самок — превышал среднюю величину, и когда они дорастали до таких размеров, что уже не вмещались в наиболее обширные из наших камер*, а это имело

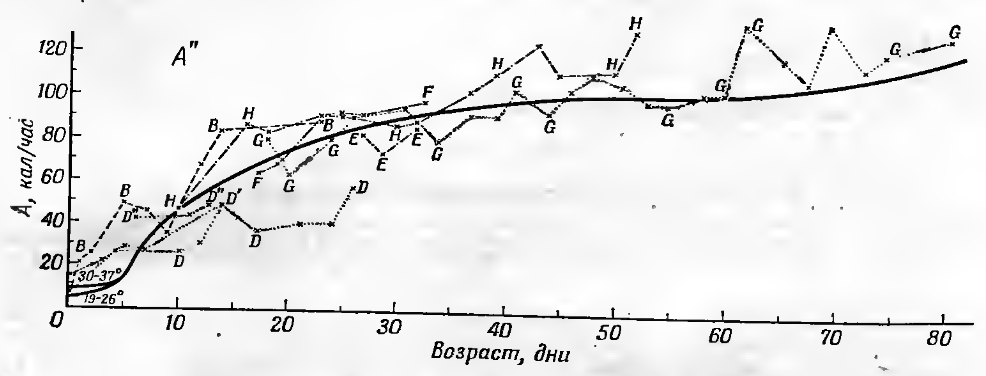


Рис. 1. Колебания термогенеза группы мышей в зависимости от процесса старения за время их жизни от рождения до 80 дней. Температура окружающей среды 23—24°. На оси абсцисс отложен возраст каждого животного в днях. Буквенное обозначение: *D*, *G* и *H* — самки; *B*, *D''*, *E* и *F* — самцы. На оси ординат отложено тепловыделение в *кал/час*. Пунктирными линиями соединены последовательные величины среднего тепловыделения одной и той же особи. Сплошной толстой линией (*A''*) изображены изменения общей средней величины тепловыделения в зависимости от процесса старения с учетом не только тех особей, данные для которых представлены на этом рисунке, но и всей группы из 400 особей, которые изучались ранее.

место в тех случаях, когда вес животных превосходил 23 *г*, их приходилось исключать из опытов. Наоборот, для некоторых самок небольших размеров измерения тепловыделения можно было производить неопределенно долго — иногда до 80-дневного возраста и дольше, причем в период между 40-м и 55-м днем их вес и размеры становились почти стабильными и лишь очень медленно увеличивались после 55-го дня.

На рис. 1 представлены колебания среднего абсолютного термогенеза животных, обозначенных буквами *B*, *D*, *D'*, *D''*, *E*, *F*, *G*, *H* (*D*, *G* и *H* — самки, *B*, *D''* и *E* и *F* — самцы). Наилучшим объектом оказалась мышь *G*, опыт с которой начался, когда ее возраст достиг 18 дней; ее размеры вообще не превосходили вместимости калориметрических камер, а вес на 80-й день жизни все еще составлял только 21 *г*. Она прекрасно переносила заключение в вышеупомянутых камерах, и это на протяжении 24 опытов, каждый из которых продолжался по 5—6 часов, причем с 18-го по 80-й день опыты прерывались интервалами в 2—3 дня. Такое продолжительное экспериментирование не принесло животному никакого вреда: с точки зрения поведения и аппетита эта мышь ничем не отличалась в дальнейшем от контрольных животных.

* Эти камеры имели диаметр 35 *мм* и емкость 100 *см³*; они были оснащены 1800 термопарами.

На рис. 1 крестиками отмечены величины среднего абсолютного термогенеза, записанные в ходе каждого опыта. Пунктиром соединены крестики, относящиеся к тепловыделению одного и того же животного. Сплошной линией (A'') изображена кривая среднего абсолютного термогенеза* всех животных, участвовавших в опытах; она представляет собой

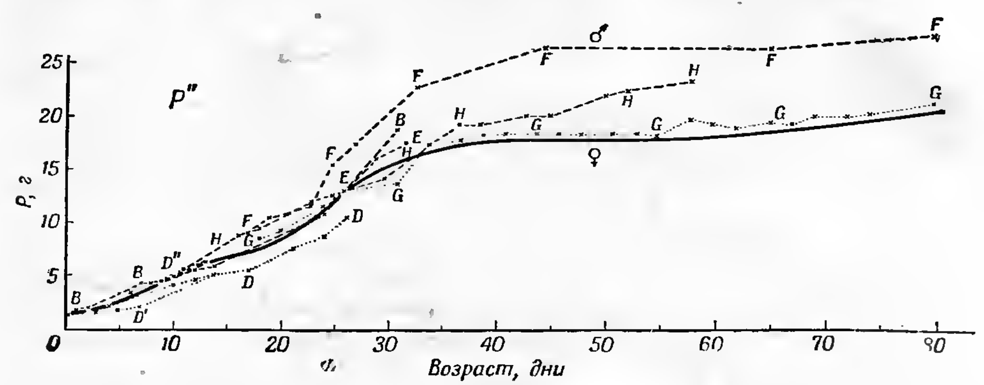


Рис. 2. Изменения веса мышей, термогенез которых показан на рис. 1.

Пунктирными линиями соединены последовательные величины веса одной и той же особи. Сплошной толстой кривой (P'') изображены изменения общей средней величины веса в зависимости от возраста. Дополнительные замечания те же, что и для рис. 1.

продолжение кривой A', приведенной в нашей предыдущей статье (см. разд. XII), причем там конец этой кривой соответствовал 30-му дню жизни животных (см. рис. 3 предшествующего раздела). Как видно из рис. 1, суммарный абсолютный термогенез неуклонно растет, но термогенез каждой данной особи день ото дня подвергается значительным колебаниям.

На рис. 2 показаны колебания веса подопытных животных при тех же условиях. Средняя кривая термогенеза P'', доведенная до 80-го дня,

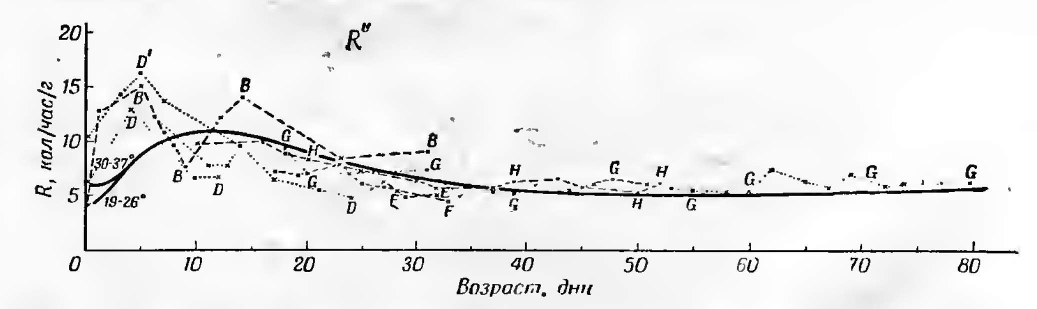


Рис. 3. Изменения относительного термогенеза мышей, данные для которых приведены на рис. 1 и 2 (те же и обозначения). Температура 23—24°.

На оси ординат отложены величины тепловыделения в *кал/час* на 1 *г* живого веса мыши. Сплошной линией R'' изображен средний относительный термогенез.

служит продолжением кривой P', которая в нашей предыдущей работе (см. предшествующий раздел) доведена до 45-го дня. В период между 40-м и 55-м днем она почти стабилизируется, а в дальнейшем снова дает умеренное возрастание. Отметим, что вес самца F начиная с 21-го дня заметно увеличивается по сравнению с весом самок H и G.

* Средние кривые тепловыделения A'', P'' и R'', о которых говорится в предшествующем разделе, также соответствуют измерениям, выполненным для больших групп животных.

На рис. 3 изображены колебания относительного термогенеза, связанные с процессом старения (они выражены в *кал/час/г*). Этот график подтверждает одно важное положение, которое установлено нами и обосновано в предшествующем разделе: начиная с 15-го дня средний относительный термогенез неуклонно снижается (кривая R''), тогда как абсолютный термогенез продолжает расти по крайней мере вплоть до 80-го дня. С 50-го по 60-й день кривая среднего относительного термогенеза R'' идет горизонтально, а затем с 60-го по 93-й день проявляет тенденцию к очень медленному подъему.

Следует также отметить, что по мере старения животных амплитуда колебаний их относительного тепловыделения обычно несколько уменьшается. До 15-го дня наблюдаются значительные отклонения (они особенно

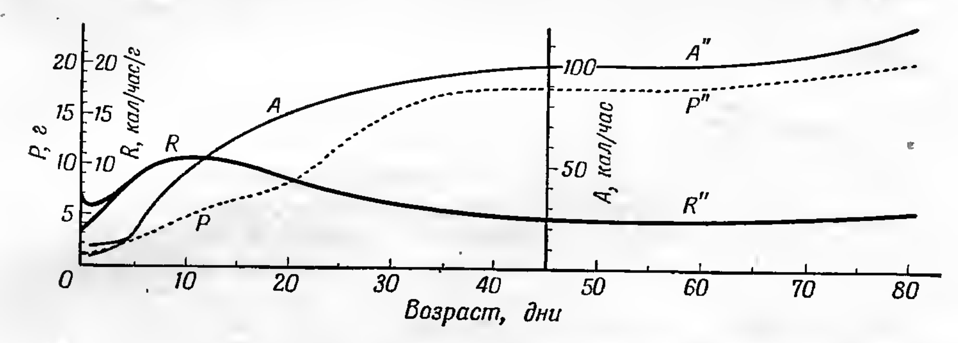


Рис. 4. Сравнение кривых средних величин абсолютного термогенеза (AA''), веса (PP'') и относительного термогенеза (RR'') в зависимости от процесса старения за период жизни мышей от рождения до 80-дневного возраста.

Для кривой AA'' на оси ординат (в середине рисунка) отложено тепловыделение в *кал/час*; для кривых PP'' и RR'' тепловыделение отложено в *кал/час/г* на оси ординат слева. Обращает на себя внимание стабилизация всех трех кривых в период от 40-го до 60-го дня, а также их небольшой подъем после 60-го дня и положение максимума кривой R около 10-го дня.

заметны на кривой B в левой части рис. 3), но затем они становятся меньше. У объекта G в период с 20-го по 60-й день термогенез оказался исключительно равномерным, но по прошествии 60 дней можно было снова от опыта к опыту наблюдать нарастание отклонений.

Рис. 4 дает возможность сравнить средние кривые абсолютного термогенеза (A''), веса (P'') и относительного термогенеза (R'') на протяжении первых 80 дней жизни мыши. Этот рисунок является продолжением рис. 8, приведенного в предшествующем разделе; опыт тогда заканчивался на 35-й день. Из сравнения рисунков видно, что графики второго месяца отличаются от первого своей правильностью; в период от 40-го до 60-го дня все три кривые становятся почти горизонтальными, а за пределами 60-го дня они начинают слегка подниматься. Наши опыты были продолжены до 93-го дня и они подтвердили факт медленного подъема кривых.

ВЫВОДЫ.

Микрокалориметрические наблюдения, проводившиеся через интервалы в несколько дней на восьми однородных особях, дали возможность дополнить опубликованные ранее результаты. После быстрого подъема в течение первых двух недель жизни относительный термогенез мышей (как самцов, так и самок) в течение периода с 15-го по 40-й день снижается. Затем между 40-м и 60-м днем он стабилизируется на среднем уровне около

5 *кал/час/г*, т. е. на уровне, соответствующем половине максимума, которого этот термогенез достигает с 10-го по 15-й день и который равен в среднем 10 *кал/час/г*. Наконец, начиная с 60-го дня термогенез снова возрастает, но очень медленно. Мы проследили за этим медленным подъемом кривых до 93-го дня и далее.

Абсолютный термогенез в течение первого месяца быстро возрастает. В течение второго он становится более или менее равномерным, а затем, на 9-м месяце, опять начинает давать возрастание, хотя и умеренное; колебания термогенеза становятся все более значительными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod, Paris, 1958.
2. Prat H., Thermogénèse du souriceau nouveau-né, Rev. Can. Biol., 13, 18—54 (1954).
3. Prat H., Influence exercée par l'anesthésie sur la thermogénèse du souriceau, Rev. Can. Biol., 14, 1—7 (1955).

XIV. ТЕРМОГЕНЕЗ АМФИБИЙ, РЕПТИЛИЙ И РЫБ

Мы уже указывали на то, что размеры микрокалориметрических камер, которыми мы располагаем в настоящее время, не дают нам возможности выполнять микрокалориметрические измерения для млекопитающих крупнее мышат недельного возраста. Что касается птиц, то и здесь приходится ограничиваться новорожденными птенцами. да и то отбирая их среди наиболее мелких видов воробьев. В то же время другие классы позвоночных, имеющих небольшие размеры, предоставляют более разнообразные возможности. Фактически доступными для экспериментирования являются только мелкие позвоночные с легочным дыханием.

На рис. 166 приведены термограммы двух мелких холоднокровных позвоночных: хвостатой амфибии *Plethodon cinereus* (Salamandridae) и змеи *Storeria occipito-maculata*. Запись их термогенеза была выполнена с помощью нового прибора, который мы описали в гл. III, разд. XI; этот прибор представляет собой «фотопен», снабженный усилительной аппаратурой, повышающей чувствительность. Здесь снова обращает на себя внимание тот факт, что график образован кривыми линиями — такими же, какие дает прибор для фотозаписи (см. рис. 157 и 162), а не отрезками прямых, которые получаются при помощи «фотопена» без усиления (см. рис. 163—165). Ускоренное развертывание бумаги дает возможность детальнее отразить быстрые изменения термогенеза.

На рис. 166 (кривая *I*) представлена термограмма *Plethodon cinereus*, весящего 0,318 *г* и помещенного при 31,5° в атмосферу, очищенную от CO_2. Следует подчеркнуть здесь чрезвычайную быстроту колебаний тепловыделения (см. A_1, B_1, A_2, B_2, A_3) и высокие значения их амплитуды ($M/m = 2{,}2$). В точке A_2 менее чем за две минуты тепловыделение поднимается с 0,5 до 0,8 *кал/час*, снова спускается до 0,55 и затем опять возрастает до 0,8 *кал/час*. Самые низкие значения тепловыделения (B_1 и B_2) равны приблизительно 0,4 *кал/час*, т. е. 1,25 *кал/час* на 1 *г* живого веса, а самые высокие (A_2) — 0,9 *кал/час*, т. е. 2,8 *кал/час/г*. Начиная с шестого часа 2-го опыта колебания амортизируются и термогенез прогрессивно снижается (*CM*) вплоть до момента смерти, которая наступает на восьмой час опыта (*M*). Отметим, что смерть этого пойкилотермного животного записывается на термограмме совсем иначе по сравнению с такой же записью для теплокровных животных (например, для мыши, см. рис. 158, 159, 162, 164, 165): в первом случае тепловыделение сни-

жается постепенно, тогда как у гомеотермов оно резко обрывается. Кроме того, можно отметить здесь легкий остаточный термогенез трупа.

Термограмма *II* на рис. 166 получена для взрослого самца маленькой змейки *Storeria occipito-maculata* весом 0,921 *г*, помещенного в те же

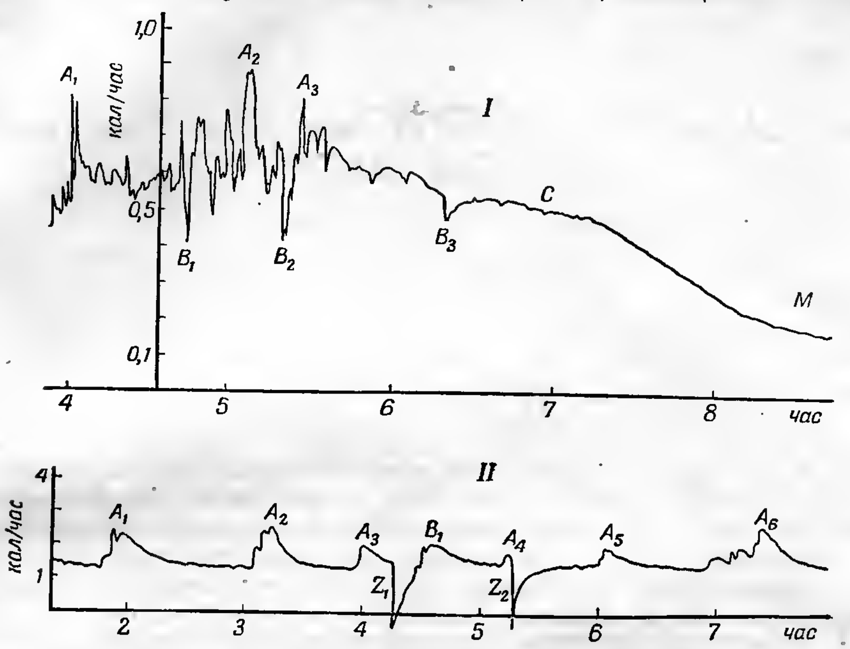


Рис. 166. Термограммы пойкилотермных (холоднокровных) позвоночных, полученные при 31,5° в присутствии едкого натра. Записи произведены посредством «фотопена» с усилителем и с ускоренным развертыванием бумажной ленты.

I — хвостатая амфибия *Plethodon cinereus* весом 0,318 *г*; *M* — смерть животного; *II* — змея *Storeria occipito-maculata*, взрослый самец весом 0,921 *г*, Z_1, Z_2 — введение в камеру паров этилового спирта. В случае термограммы *I* пары спирта были введены за 2 часа до опыта.

условия, что и предыдущий объект. В этом случае термограмма носит значительно более правильный характер, давая спонтанные пароксизмы A_1, A_2, A_3, достигающие 2,2 *кал/час*, т. е. 2,5 *кал/час/г*, и разделенные фазами покоя продолжительностью около часа, когда тепловыделение падает до 1,2 *кал/час*. Следовательно, отношение M/m достигает здесь величины 1,8. Введение в камеру паров спирта в точках Z_1 и Z_2 влечет за собой лишь незначительные нарушения термогенеза. В противоположность предыдущему случаю животное очень хорошо перенесло свое заключение — после 24 часов опыта оно оставалось вполне жизнедеятельным и очень активным.

В настоящее время мы конструируем новые микрокалориметры, снабженные камерами от 25 до 35 *мм* в диаметре, которые дадут возможность записывать термогенез более крупных позвоночных (взрослых мышей, птиц, черепах, ящериц и др.). Мы подготавливаем также приборы с циркуляцией воздуха, которые позволят получить термограммы позвоночных с жаберным дыханием: рыб, личинок амфибий. Эти животные труднее поддаются изучению, чем животные с легочным дыханием: в микрокалориметрической пробирке они быстро погибают, так как содержащиеся в ней запасы кислорода истощаются быстрее, если она заполнена водой.

Г Л А В А

V

ОБЩИЙ ОБЗОР ТЕРМОБИОЛОГИИ КАК НОВОЙ ОТРАСЛИ НАУКИ

В этой последней главе дается обзор некоторых данных, полученных при помощи наших микрокалориметров, и проводится сопоставление их с классическими данными сравнительной физиологии. Тепловыделение может рассматриваться как один из параметров живого существа; этот параметр является в известной мере переменной величиной, как переменны объем, масса или продолжительность жизни. Две установленные нами шкалы измерений — шкала абсолютных значений тепловыделения и шкала его относительных величин позволили нам сделать особенно интересные выводы и сформулировать некоторые положения, дающие возможность лучше понять взаимоотношения, существующие между различными группами живых существ.

I. ИСТОЧНИКИ ТЕРМОГЕНЕЗА ЖИВЫХ СУЩЕСТВ

Термогенез живого существа, отражаемый описанными выше термограммами,— явление сложное, представляющее собой суммарный результат процессов теплообразования, имеющих весьма различное происхождение. Вообще говоря, трудно определить точно, какова доля участия в общем тепловыделении каждого из его компонентов в отдельности.

1. Основной термогенез — это термогенез, присущий всему организму, каждой клетке, находящейся в жизнедеятельном состоянии. Он соответствует выделению той энергии, которая является результатом основного обмена. В случае животных этот термогенез должен определяться в тех же условиях, которые обязательно соблюдать и при измерении основного обмена, т. е. натощак и в состоянии покоя, а для теплокровных животных в состоянии теплового равновесия. В случае растений или бактерий наблюдения над ним должны производиться при отсутствии клеточных делений.

2. Активное состояние клеток в процессе деления всегда связано с выделением тепла, которое мы назовем митотическим термогенезом. У проростков растений или в бактериальных культурах митотический термогенез может быть преобладающим. У животных он играет второ-

степенную роль; исключение составляют первые стадии эмбриональной жизни и случаи заживления ран.

3. У животных в противоположность растениям и микроорганизмам весьма важным компонентом тепловыделения является выделение тепла, связанное с движением; мы назовем его мышечным термогенезом. Именно им объясняется большею частью появление на термограммах крутых максимумов, соответствующих фазам двигательного возбуждения объекта.

4. Часть термогенеза находится в зависимости от деятельности желез. Частично этот вид термогенеза входит в качестве довольно устойчивого компонента в основной термогенез, а частично — уже в качестве весьма изменчивой составляющей — он связан с такими временными формами физиологической активности, как питание, явления метаморфоза, воспроизведение и т. д.

5. В термограммах иногда находят отражение такие формы выделения или поглощения тепла, которые не имеют ничего общего с собственной активностью живого организма и являются исключительно следствием физических и химических процессов, происходящих или вне организма, или в инертных запасных веществах, содержащихся в нем, как это имеет место в случае семян. Сюда относятся теплота адсорбции жидкости на сухом твердом веществе, теплота смешения двух жидкостей или охлаждение, связанное с испарением. Мы будем называть такие явления физико-химическим термогенезом, имея в виду, что это лишь условный термин, применяемый для исключения тех форм термогенеза, которые прямо связаны с физиологическими функциями. При этом само собой разумеется, что в основе всех форм тепловыделения, имеющих физиологическое происхождение, в конечном счете тоже лежат процессы физико-химические.

Термогенез как результат физико-химических, а но физиологических процессов возникает всякий раз, когда в ходе опыта начинает действовать какой-либо новый фактор (вода, газ). Так, термогенез, являющийся следствием увлажнения сухого вещества семян, целиком и полностью обусловливает всю первую фазу термограммы прорастания. С термогенезом этого же типа приходится иметь дело и тогда, когда какое-либо вещество воздействует на бактериальную культуру. При опытах с насекомыми он обнаруживается в тех случаях, когда в ходе эксперимента в калориметрическую камеру вводят жидкость с тем, чтобы наблюдать за реакцией животного. В противоположность перечисленным выше эти формы термогенеза с таким же успехом выявляются и в контрольных опытах, проводимых на мертвом материале.

У животных доминирующими являются основной и мышечный термогенез. Первый подлежит измерению тогда, когда животное на продолжительное время впадает в состояние покоя. В других случаях двигательное возбуждение носит у животных настолько затяжной характер, что не дает возможности выделить основной термогенез; тогда можно говорить лишь о «минимальном термогенезе», который наблюдается в течение кратких периодов, когда тепловыделение находится в минимуме. Мы располагаем способом разграничить две эти формы термогенеза, снимая мышечный термогенез с помощью анестезии, как это было показано нами в опытах с мышатами (см. гл. IV). К насекомым можно применить тот же прием; больше того, эти животные могут иногда спонтанно впадать в состояние полной неподвижности — «притворяться мертвыми». В это время их термогенез становится совершенно равномерным и устанавливается на очень низком уровне, что, как мы уже указывали выше, имеет следствием максимально экономное расходование и кислорода, содержа-

щегося в окружающей среде, и энергетических запасов самого животного, а следовательно, обеспечивает последнему возможность длительного переживания.

Если детально проанализировать разновидности термогенеза, характерные для разных групп живых существ, то между ними выявляются существенные различия. Растениям (см. гл. I) свойственны очень правильные термограммы. Подъемы и снижения могут быть здесь очень резкими, как при физико-химическом термогенезе в момент увлажнения семян, но на самой кривой резко выраженных отклонений не наблюдается. У бактерий, напротив, график термогенеза всегда характеризуется наличием мелких извилин. Действительно, термогенез бактериальной культуры представляет собой всего лишь суммарное количество энергии, выделяемой миллионами клеток, проходящих деление независимо друг от друга или сгруппированных в мелкие агрегаты. Мы видели, что волнообразный характер кривой становится более заметным по мере старения культуры и перехода ее термогенеза в фазу снижения: в это время местное истощение питательных веществ среды вокруг колонии и накопление продуктов жизнедеятельности бактерий ведут к замедлению деления, а следовательно, и выделения тепла. В то же время, поскольку колонии разрастаются, статистическое упорядочение суммарного теплового потока осуществляется при старении культуры менее успешно, чем в первой фазе ее развития, когда агрегаты бактериальных клеток были более активными и вместе с тем более мелкими и многочисленными.

Что касается животных, то, как мы видели, их термограммы характеризуются наличием резких неправильностей, соответствующих фазам двигательного возбуждения, за которыми следуют периоды покоя. Доминирующую роль играет здесь мышечный термогенез*. Мы показали, каким образом можно при желании снять его с помощью анестезии или усилить путем применения тех или иных химических и физических средств. Нам удалось доказать также, что с помощью микрокалориметрии можно проследить термический онтогенез особи: для насекомых — в ходе метаморфоза, для молодых млекопитающих — в течение первых дней их жизни. В последнем случае наши наблюдения выявили те изменения, которым подвергаются термограммы при постепенном переходе животного к гомеотермности.

Из всех этих сравнительных данных вытекает факт разнохарактерности термогенеза живых существ. Их термогенез меняется от группы к группе, и даже у одной и той же особи он может быть разным в зависимости от возраста. Интересно провести сравнение между разными организмами и с точки зрения средних величин тепловыделения: с одной стороны, сравнить между собой абсолютные величины тепловыделения у особей, с другой — сравнить величины тепловыделения, отнесенные к одному грамму живой материи.

II. СРАВНЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ВЕЛИЧИН ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

На диаграмме, приведенной на рис. 167, сопоставляются величины тепловыделения в калориях в час. Высшая ступень диаграммы соответ-

---

* Такой термогенез, однако, не является единственным. У некоторых насекомых резкие тепловые пароксизмы обусловливаются, по нашим наблюдениям, сложными физиологическими явлениями, а именно глубокими изменениями всего обмена веществ.

ствует величине 10^6 *кал/час*, выраженной отрезком длиной 2,2 *см*. На второй ступени эта цифра увеличена в 10 раз по сравнению с первой, т. е. здесь отрезку 2,2 *см* соответствует величина 10^5 *кал/час*. В самом низу мы изобразили тепловыделение кишечной палочки в стадии деления; как уже указывалось выше, в гл. II, это величина порядка нескольких 10^{-10} *кал/час*. Каждая клетка нашего тела дает в среднем термогенез, равный нескольким 10^{-6} *кал/час*. Эту цифру легко вычислить, зная, что в состав человеческого тела входит количество клеток порядка $3 \cdot 10^{10}$, причем в состоянии умеренной активности они выделяют приблизительно 10^5 *кал/час*.

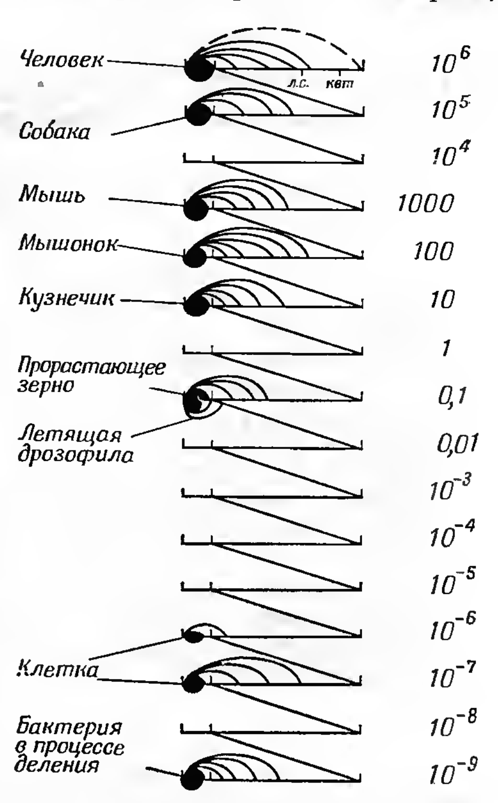


Рис. 167. Шкала абсолютных величин тепловыделения (*кал/час*).

На диаграмме мы привели некоторые данные по тепловыделению, о которых шла речь в предыдущих главах: дрозофила в полете выделяет свыше 0,01 *кал/час* тепла, прорастающее зерно — от 0,01 до 0,02 *кал/час*. Кузнечик, находящийся в движении, может выделить от 1 до 3 *кал/час*, новорожденный мышонок — от 5 до 15 *кал/час*. Теперь мы дополняем картину, вводя в верхнюю часть диаграммы данные по термогенезу собаки (он может колебаться от $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$ *кал/час* в зависимости от размеров и активности животного), а также по термогенезу человека. Когда человек находится в состоянии покоя, его термогенез достигает величины порядка $5 \cdot 10^4$ *кал/час*. При сильном мышечном напряжении тепловая мощность человека может превысить 1 л. с. и дать тепловыделение, равное 10^6 *кал/час*. Однако человек может поддерживать энергетический режим на указанном уровне только в течение нескольких секунд (Уинслоу и Херрингтон, 1949).

Провести параллель между абсолютными величинами тепловыделения, как мы это только что сделали, значит дать лишь частичную сравнительную характеристику термогенеза разных организмов. Интересно распространить это сравнение на величины относительного тепловыделения.

III. СРАВНЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

Диаграмма, приведенная на рис. 168, построена по той же схеме, что и предыдущая, но на ней сопоставляются уже не абсолютные величины

тепловыделения особей, а величины тепловыделения, отнесенные к 1 *г* массы объекта (см. также табл. 11).

Таблица 11

Сравнение величин относительного термогенеза различных организмов и тканей

Объект исследования	Температура окружающей среды, °С	Относительный термогенез, максимум, *кал/час/г*	Вес одного объекта, *г*
Прорастающие зерновки злаков	30	0,7	0,06
Мокрица (*Porcellion*)	25	0,5	0,4
Улитка (*Helix*)	25	0,7	0,14
Культура тканей (секвойя)	25	0,7	2,3
Дождевой червь (*Lumbricus*)	25	1,2	0,15
Кобылка (*Melanoplus*)	25	2	1
Кобылка (*Melanoplus*)	31	5	1
Взрослый человек	20	4	70 000
Мышь двухдневного возраста	25	6	1,5
Таракан (*Periplaneta*)	25	5	1
Муха (*Cynomia*)	31	20	0,03
Пчелиная моль (*Galleria*)	31	25	0,06
Плодовая мушка (*Drosophila*)	31	40	0,0012
Кишечная палочка	25	400	$4 \cdot 10^{-12}$

На 1 *г* живой материи кишечная палочка может дать 400 *кал/час* тепла, что ставит ее на самую верхнюю ступень шкалы. Дрозофила в полете выделяет на 1 *г* веса 50 *кал/час*, таракан — 5 *кал/час*, человек — только 1 *кал/час*, улитка — почти столько же, прорастающая зерновка — 0,5 *кал/час*.

При сравнении рис. 167 с рис. 168 термические соотношения между разными организмами оказываются диаметрально противоположными. В относительных величинах как раз самые мелкие существа выделяют больше всего тепла. Это не должно удивлять, поскольку известно, что им свойственна и наибольшая поверхность соприкосновения с окружающей средой, приходящаяся на единицу веса.

Если теперь сравнить количества энергии, выделяемой некоторыми живыми существами, с соответствующими величинами для неживых объектов, то можно прийти к выводам, которые на первый взгляд покажутся удивительными. Например, измерения астрономов показывают, что Солнце излучает $4 \cdot 10^{29}$ *кал/час*, а масса его составляет приблизительно $2 \cdot 10^{33}$ *г*. На один грамм солнечной материи это соответствует тепловыделению, равному $2 \cdot 10^{-4}$ *кал/час*, т. е. величине, значительно меньшей, чем тепловыделение любого живого существа, находящегося в жизнедеятельном состоянии. Может показаться парадоксальным, что один грамм человеческого тела излучает в 10 000 раз больше энергии, чем один грамм солнечной материи, а один грамм бактерий даже в 2 000 000 раз больше. Но если вспомнить об отношении масса — поверхность, это покажется уже гораздо менее удивительным.

Обратимся теперь к нашей планете. Ее масса, равная $6 \cdot 10^{27}$ *г*, получает от Солнца (и сейчас же излучает) количество энергии, исчисляемое $4 \cdot 10^{20}$ *кал/час*, т. е. $6{,}6 \cdot 10^{-8}$ *кал/час/г*, что ставит тепловыделение Земли на гораздо более низкую ступень по сравнению с мельчайшей частицей биосферы, которую она же питает.

Наконец, если мы будем сравнивать живые существа с нашими обычными машинами, то придем к заключению, что человек на бегу выделяет

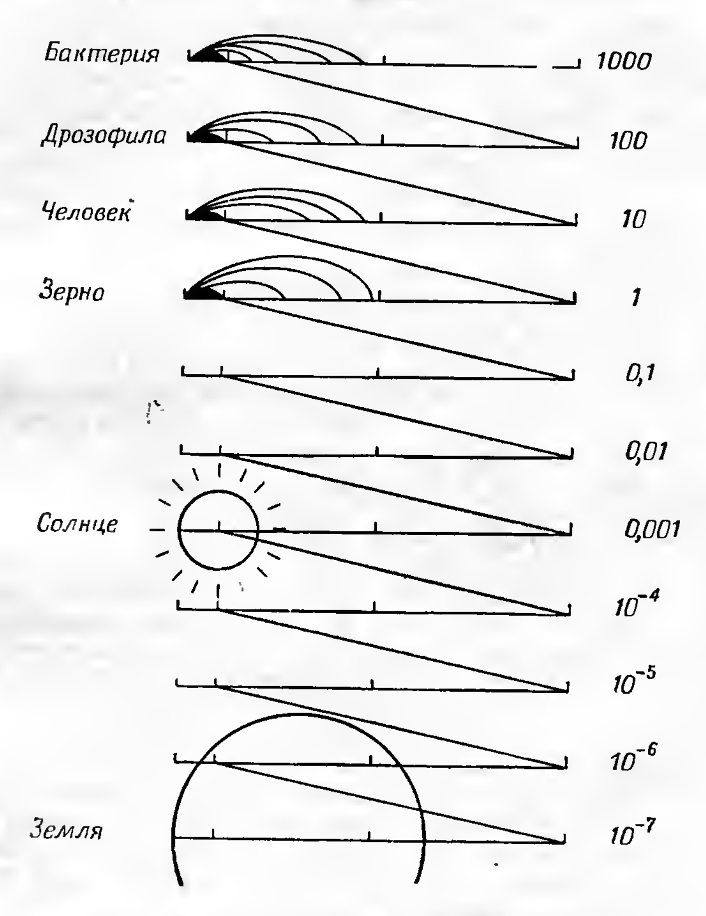


Рис. 168. Шкала относительных величин тепловыделения (*кал/час*).

такое же относительное количество тепла, как и большой океанский пароход, дрозофила в полете — такое же, как автомобиль на полной скорости, а бактерия — как реактивный самолет.

Эти сравнения могут показаться лишь забавной игрой ума. Однако нам они представляются весьма актуальными, поскольку дают представление о том, какие огромные энергетические возможности заключены в живой материи, а главное выявляют исключительную мощность осуществляемых ею синтезов, которая обеспечивает живым существам возможность размножения и распространения в любой среде.

IV. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОГЕНЕЗ И ДРУГИЕ ЖИЗНЕННЫЕ ФУНКЦИИ

Здесь мы касаемся одного из самых тонких вопросов этой новой науки — науки, которой мы дали название «термобиология». Теплота, выделяемая живыми существами, служит прямым объектом микрокалориметрических исследований, описанных на предыдущих страницах этой книги. Она является самым полным, самым верным и легче всего поддающимся измерению суммарным отражением физиологических функций живого существа в каждый данный момент. Но, как и все функции, продуктом которых является тепловыделение, оно тоже связано с одним фундаментальным фактором, оказывающим, быть может, наибольшее влияние на поведение живых существ, а именно с температурой. Таким образом, термобиология должна включать в себя не только измерение величин термогенеза, но и изучение изменений этих величин под влиянием температурного фактора. Таков другой аспект содержания, вкладываемого в слово «термобиология».

Высказывалась мысль, что пространство, в котором обитают живые существа, не является простой геометрической системой трех измерений, как его представлял себе Евклид. Для того чтобы разобраться в особенностях мира, в котором мы живем, надо связать эти три переменные с четвертой, а именно с временем, т. е. пойти по пути представлений Минковского о времени как о четвертом измерении. Необходимо пойти еще дальше: кроме этих четырех измерений, космос имеет бесконечное количество других, столь же важных с точки зрения возможности существования таких бесконечно сложных систем, как живые организмы. Эти измерения входят в состав комплекса материя — энергия, глубокое единство которого, как и связь его с комплексом время — пространство, продемонстрировал Эйнштейн. Фактически наша вселенная представляет многомерное пространство, гиперпространство с N-м количеством измерений.

Среди таких параметров температура представляется одним из самых важных, если учесть ту роль, которую она играет во всякой жизнедеятельности. Действительно, само поведение любого живого существа по отношению к переменным «время» и «пространство» глубоко изменяется с изменением положения организма на шкале температур. А отрезок этой шкалы, в пределах которого возможна активная жизнь, чрезвычайно узок. На космической шкале, идущей от абсолютного нуля к миллионам градусов, лишь узкая зона, заключенная между 0 и 50°, практически доступна для активной жизни, а для тканей, из которых состоит наше тело, эта зона сужается до пределов от 36 до 40°.

Победа в борьбе засуществование гомеотермных животных — млекопитающих и птиц — основана как раз на возникновении у них физиологических приспособлений, дающих клеткам возможность пребывания в этой узкой температурной зоне, наиболее благоприятной для жизнедеятельности. Именно это обеспечивает им превосходство над пойкилотермами — существами, пассивно подчиняющимися прихотям температуры окружающей среды. Человек ушел по пути этих завоеваний дальше всех других живых существ, изобретая все более и более совершенные средства для стабилизации температуры микроклимата, царящего в его жилищах: он овладел огнем, и следствием этого явилась целая серия отопительных приборов, в более же поздние времена появились термостаты, холодильники, установки для создания искусственного климата, не говоря уже об одежде, непосредственно защищающей тело человека.

V. ТЕРМОБИОЛОГИЯ

В течение менее чем одного столетия биологические науки обогатились целым рядом новых разделов, отражающих сложность тех проблем, которые ставит перед нами живая материя; к этим разделам относятся биохимия, биофизика, генетика, микробиология, экология. В этой книге мы подошли к проблеме отношения живых существ к тепловым параметрам — тепловыделению и температуре — и изучение этого отношения назвали термобиологией. Эта наука, как и другие новые дисциплины, о которых мы только что говорили, черпает материал для исследования во всех областях природы без различия — в мире животных, растений, простейших. Она еще только зародилась, но уже несет с собой плодотворные и интересные результаты. Мы нисколько не претендуем на то, чтобы считать эту тему исчерпанной; напротив, во многих из глав книги мы подчеркивали, что исследования продолжаются и что ответ на многие возникающие в ходе этих исследований вопросы мы сможем дать не раньше, чем через несколько месяцев или лет. Именно для живых отраслей науки как раз и характерно это состояние незавершенности, которому постоянно сопутствуют новые успехи; это пробелы, но пробелы, на ходу заполняющиеся новыми результатами, которые так и теснятся вокруг, спеша выйти наружу. Во многом мы еще идем ощупью; мы сталкивались и еще будем сталкиваться с целым рядом неудач. Тем не менее мы надеемся, что указанные нами пути будут привлекать все большее и большее количество исследователей и что они воспользуются превосходной исследовательской аппаратурой, которая на сегодняшний день находится в их распоряжении, с тем чтобы углубиться в темные пока области еще недостаточно изученной проблемы теплообмена. Мы желаем им постепенно прийти к разрешению всех тех вопросов, которые возникают при чтении этих страниц*.

---

* Если читатели захотят нам написать, указав на те пункты, которые их специально интересуют, мы охотно вышлем им оттиски наших публикаций, в которых отражены подробности, касающиеся данной темы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ К ЧАСТИ 3

В третьей части этой книги мы имели в виду дать очерк разнообразного применения микрокалориметров (с постоянной записью) в области биологических наук. Действительно, любой процесс, происходящий в живом организме, в конечном счете всегда может быть прослежен по выделению или поглощению тепла. Все характерные особенности этих процессов могут быть точно записаны прибором, и полученная в результате термограмма дает возможность проанализировать их мельчайшие изменения и оттенки. Формы практического применения микрокалориметрии столь же многочисленны, сколь и разнообразны: 1) в агрономии — оценка способности семян к прорастанию при семенном контроле, селекция культурных растений, изучение влияния, оказываемого на них гербицидами, гормонами, удобрениями, радиациями, колебаниями температуры и влажности и т. д.; 2) в микробиологии — сравнение между собой штаммов бактерий, испытание питательных сред для них, контроль бактериостатических веществ; 3) в физиологии животных — исследование действия токсических веществ, особенно инсектицидов и анестезирующих веществ, анализ результатов старения, функциональных расстройств патологического происхождения и т. д.

Среди основных результатов работ, изложенных в этой третьей части, мы можем особо выделить следующие.

А. Растения.

1. Выявление разных фаз термогенеза в процессе прорастания семени: физико-химический термогенез, мертвый период, биологический термогенез.

2. Установление видовых различий между семенами по их термограммам.

3. Анализ изменений тепловыделения в зависимости от температуры и степени увлажнения.

4. Выявление градиентов термогенеза в растущих стеблях.

Б. Микроорганизмы.

1. Установление видовых различий в характере термогенеза культур актерий и грибов.

2. Анализ изменений термогенеза в зависимости от условий среды.

3. Выявление периодических максимумов термогенеза некоторых бактериальных культур.

4. Измерение результатов воздействия антибиотиков на термогенез бактерий, дающее возможность контролировать эффективность бактериостатических свойств этих веществ.

В. Животные.

1. Выявление двух уровней термогенетической активности насекомых — режима экономии и режима максимальной активности.

2. Анализ разных типов перехода от одного режима к другом в зависимости от условий среды.

3. Наблюдения над влиянием асфиксии на термогенез насекомых.

4. Наблюдения над изменениями термогенеза насекомых в процессе метаморфоза.

5. Выявление видовых особенностей термогенеза различных групп беспозвоночных: насекомых, многоножек, ракообразных, червей, моллюсков и т. д.

6. Выявление изменений термогенеза млекопитающего (мышь) в первую неделю жизни.

7. Анализ влияния анестезирующих средств на термогенез.

8. Выявление нарушений термогенеза при помещении животного в такие условия, когда окружающая температура превышает температуру его тела.

Это лишь отдельные примеры среди многих других. Фактически всякое возникающее на термограмме отклонение имеет определенное значение и дает возможность обнаружить тот или иной фактор, оказывающий влияние на функциональную активность объекта. Таким образом, микрокалориметрия с постоянной записью является методом, необходимым как биологу, так и химику. Термин «биолог» надо понимать здесь в самом широком смысле, включая в число биологов всех, кто занимается изучением живых объектов,— всех тех, чьей задачей являются как прикладные, так и чисто научные исследования (врачей, агрономов, ветеринаров. бактериологов, энтомологов, генетиков, фармакологов и т. д.). В лабораториях исследователей микрокалориметр должен стать таким же ходовым инструментом, как и микроскоп. И если микрокалориметрические исследования быстро получат распространение, то в ближайшие годы они принесут результаты, значение которых в настоящее время трудно даже оценить.

БИБЛИОГРАФИЯ

1948. C-ie Alais, Froges et Camargue, (Péchiney), Brevet français № 978-550 du 18 Nov.

1929. Baynes-Jones S., J. Bacteriology, 17, 105.

1929. Baynes-Jones, Rhees, Bacterial calorimetry, J. Bact., 17, 123—140.

1927. Berenger-Calvet, Calorimétrie par compensation à l'aide des effets Peltier et Joule: Application à l'étude des chaleurs de dissolution et à la calorimétrie des réactions lentes de faible thermicité, J. Chim. Phys., 24, 325—345.

1925. Berenger Marcelle, Tian A., Chaleurs de dissolution et chaleurs de réactions incomplètes, C. R. Ac. des Sciences, 180, 1907.

1875. Berthelot, Ann. (5) 4, 521.

1890. Berthelot, Fogh, Bull. Soc. Chim., 3-e série, 4, 229.

1946. Bertrand G., Processus de défense du milieu habité par des espèces vivantes à l'aide d'une substance toxique, La Nature.

1846. Bley, J. progr. chim., 39, 11.

1913. Blum, J. Am. Chem. Soc., 35, 1499.

1952. Bode H., Z. Anorg. Chem., 269, 44.

1949. Brachet J., Influence de la dessiccation et de quelques agents chimiques sur la thermogenèse de la germination, Diplôme d'études Supérieures, Fac. des Sciences de Marseille.

1934. Brinzinger, Z. Angew. Chem., 47, 61.

1954. Busnel R. G., Obolensky G., Action des ultra-sons sur la vitesse de germination et la croissance de l'orge, C. R. Ac. des Sciences.

1932. Calvet E., Mesures thermochimiques directes en chimie organique. Vitesses et chaleurs de saponification des amides, Thèse Paris.

1938,а. Calvet E., Adsorption des solvants par les corps solubles. Dégagement de chaleur dû à l'adsorption précédant la dissolution, J. Chim. Phys., 35, 69—79.

1938,б. Calvet E., Recherches sur les solubilités des non-électrolytes et l'effet de sel neutre sur les solubilités, J. Chim. Phys., 35, 286, 298.

1938,в. Calvet E., Recherches sur les solubilités et le relargage, 71-e Congrès des Sociétés Savantes, p. 53—58.

1941,а. Calvet E., Etude calorimétrique de l'absorption d'acétone par les nitrocelluloses, C. R. Ac. des Sciences, 212, 542.

1941,б. Calvet E., Etude calorimétrique de l'absorption d'acétone par les nitrocelluloses, C. R. Ac. des Sciences, 213, 126.

1942,а. Calvet E., Etude calorimétrique de l'absorption d'acétone par les nitrocelluloses, C. R. Ac. des Sciences, 214, 716.

1942,б. Calvet E., Tension de vapeur des gels de: nitrocellulose à l'acétone, C. R. Ac. des Sciences, 214, 767.

1942,в. Calvet E., Sur la constitution des gels de nitrocellulose à l'acétone, Ann. Fac. Sciences de Marseille, Série II, t. XVI, fasc. I.

1942,г. Calvet E., Coutelle Jeanne, Etude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par le nitrate de méthyle, C. R. Ac. des Sciences, 215, 138.

1943,а. Calvet E., Maurizot A., Effets thermiques produits au cours de l'adsorption d'acétone par le tétranitrate de β méthylglucose et l'heptanitrate de β méthylcellobiose, Ann. Fac. Sciences de Marseille, 2, 16, fasc. 2.

1943,б. Calvet E., C. R. Ac. des Sciences, 216, 51.

1943,в. Calvet E., Etude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par les esters acétiques, C. R. Ac. des Sciences, 217, 482.

1944,а. Calvet E., Chaleurs d'adsorption, de solvatation et de dissolution de corps très solubles: systèmes phénolacétone et diphénylméthane-acétone, Soc. Française de Physique-Section Mediterranée, № 24, octobre.

1944,б. Calvet E., Etude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par les esters acétiques, Ann. Fac. Sciences de Marseille, série II, 16, fasc. 3.

1944,в. Calvet E., Coutelle Jeanne, Etude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par le nitrate de méthyle, Ann. Fac. des Sciences de Marseille, série II, 16, fasc. 3.

1945,а. Calvet E., Fricker J., Prat H., Mesure de la thermogénèse des bactéries, C. R. Ac. des Sciences, 220, 797—798.

1945,б. Calvet E., Sur les volumes spécifiques des systèmes nitrocellulose acétone, les chaleurs de dilution et l'état semi-idéal des solutions acétoniques de nitrocellulose, Bull. Soc. Chim., 12, 5-e série, 533—557.

1946,а. Calvet E., Sur le mécanisme de la dissolution étudié au microcalorimètre. Gélatinisation des nitrocelluloses par le mélange alcool-éther, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 32, 211—219.

1946,б. Calvet E., C. R. Ac. des Sciences, 222, 84.

1946,в. Calvet E., Sur le mécanisme de la dissolution étudié au microcalorimètre, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 32, 168—219.

1946,г. Calvet E., Dalbert R., Chedin J., Etude calorimétrique de l'absorption d'acétone par les bakélites. Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 32, 220—239.

1947,а. Calvet E., Sébille G., Sur l'affinité des systèmes comportant la fonction phénol pour l'acétone, Bull. Soc. Chim., 5-e série, 14, 286—289.

1947,б. Calvet E., Brevet d'invention № 953800, France.

1948,а. Calvet E., Nouveau microcalorimètre différentiel et à compensation, C. R. Ac. des Sciences, 226, 1702.

1948,б. Calvet E., L'estérification de la cellulose par l'acide nitrique effectuée au sein du microcalorimètre, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 34, 179—193.

1948,в. Calvet E., Etude calorimètrique de la mercerisation de la cellulose par la soude, C. R. Ac. des Sciences, 226, 1275—1276.

1948,г. Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 34, 163—177.

1948,д. Calvet E., Nouveau microcalorimètre différentiel et à compensation, C. R. Ac. des Sciences, 226, 1702—1704.

1948,е. Calvet E., Fricker J., Sur la thermogenèse des bactéries. C. R. Ac. des Sciences, 226, 1846—1847.

1949. Calvet E., Thibon H., Maillard A., Sur une méthode thermochimique de la mesure de la stabilité des solutions d'aluminate de soude, C. R. Ac. des Sciences, 228, 928—930.

1950,а. Calvet E., Analyse microcalorimétrique des mélanges de variétés amorphes et cristallisées d'un corps pur, J. Chim. Analytique Fr., 32, 176—178.

1950,б. Calvet E., Dhers-Pession J., Chaleurs d'estérification du méthanol par l'acide nitrique, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 35, 45—51.

1950,в. Calvet E., Thibon H., Maillard A., Boivinet P., Sur les solutions sodiques d'alumine et la «décomposition», de ces solutions, Bull. Soc. Chim. Fr., 17, 1308.

1951,а. Calvet E., Hermans P. H., Heat of cristallization of cellulose, J. of Polymer Sciences, 6, 33—38.

1951,б. Calvet E., Thibon H., Maillard A., Boivinet P., Etude microcalorimétrique de la décomposition des solutions aluminosodiques, Bull. Soc. Chim. Fr. (Prix Raymond Berr, 1950), 18, 402.

1951,в. Calvet E., Sur les effets thermiques accompagnant l'adsorption, C. R. Ac. des Sciences, 232, 964.

1951,г. Calvet E., J. Chim. Phys., 48, 1—3.

1951,д. Calvet E., Astruc B., Adsorption d'alcools à chaîne normale. Encombrements moléculaires superficiels et énergies d'adsorption, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 36, 401—407.

1952. Calvet E., Sur les effets thermiques accompagnant l'adsorption, J. of Polymer Sciences, 8, 2, 163—171.
1953,а. Calvet E., Conférences Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 38, 209—246.
1953,б. Calvet E., La thermogravimétrie de l'adsorption pale seul emploi d'un microcalorimètre à 4 éléments, C. R. Ac. des Sciences, 236, 377.
1953,в. Calvet E., Adaptation d'un microcalorimètre à 4 éléments à la thermogravimétrie de l'adsorption, C. R. Ac. des Sciences, 236, 486.
1953,г. Calvet E., Boivinet P., Noel M., Thibon H., Maillard A., Tertian R., Contribution à l'étude des gels d'alumine, Bull. Soc. Chim. Fr., 19, 99.
1953,д. Calvet E., Thibon H., Contribution à l'étude des gels d'alumine, Bull. Soc. Chim. Fr., 20, 696.
1954,а. Calvet E., Boivinet P., Etalonnage d'un microcalorimètre au moyen d'une substance radioactive de débit thermique constant, C. R. Ac. des Sciences, 238, 1995.
1954,б. Calvet E., Brouty J., Détermination des chaleurs spécifiques vraies. Cas des liquides à forte tension de vapeurs, C. R. des Sciences, 238, 1879—1881.
1954,в. Calvet E., Brouty J., Mesure des chaleurs spécifiques de corps mauvais conducteurs de la chaleur, au moyen du microcalorimètre différentiel de E. Calvet, C. R. Ac. des Sciences, 239, 672—674.
1954,г. Calvet E., Thibon H., Thermocinétique de la rehydratation des produits de décomposition de l'hydrargillite, C. R. Ac. des Sciences, 239, 1133—1135.
1954,д. Calvet E., Longuet P., XXV-e Congrès de chimie Industrielle de Bruxelles.
1954,е. Calvet E., Thibon H., Thermocinétique de la rehydratation des produits de la décomposition thermique ménagée de divers trihydrates d'alumine, Bull. Soc. Chim. Fr., 278, 1343—1346.
1955. Calvet E., Experimental Thermochemistry (Edition under the auspices of the International Union of Pure and Applied Chemistry), Chapter 12, Interscience Publishers. Inc. New York.
1900. Carrara, Verspignani, Gazz. Chim. Ital., 55, 302.
1946. Chambost L., Calvet E., Sur la thermogenèse des Poecilothermes, C. R. Ac. des Sciences, 223, 51—52.
1949. Chauvin P., Physiologie de l'insecte, Inst. Nat. Rech. Agron., Paris.
1944. Chedin J., Mécanisme de la nitration de la cellulose, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 31, 154—170.
1944. Chedin J., Tribot A., Vitesse de nitration de la cellulose dans différents bains sulfonitriques, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 31, 128—153.
1945. Chedin J., Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, 32, 108—154.
1951. Chouard P., Dormances et inhibitions des graines et bourgeons, Centre Doc. Univ.
1940. Conn J. B., Kistiakowsky G. B., Roberts P. M., J. Am. Chem. Soc., 62, 1895.
1903. Curie P., Laborde A., C. R. Ac. des Sciences, 136, 673.
1928. Desmaroux J., Mémorial des Poudres, 23, 198—229.
1934. Desmaroux J., Mathieu M., Mémorial des Poudres, 26, 180.
1938. Mémorial des Poudres, 28, 204.
1934. C. R. Ac. des Sciences, 199, 148.
1901. De Forcrand, C. R. Ac. des Sciences, 133, 223.
1920. Fricke R., Z. Elektrochemie, 26, 120; 1922. Z. Elektrochemie, 28, 357.
1932. Fricke E., Wulhorts, Z. Anorg. Chem., 205, 131.
1950. Fricke, Jockers, Z. Anorg. Chem., 262, 3.
1916. Gucker E. I., Pickard H. B. J., Plank R. W., Am. Chem. Soc., 38, 246.
1902. Hantzsch, Z. Anorg. Chem., 30, 289.
1952. Heilbrunn L. V., An outline of general physiology.
1905. Henderson, Forbes G. S., Z. Phys. Chem., 52, 560.
1925. Herasymenko, Rev. Trav. Chim., 44, 436.
1946. Hermans P. H., Contribution to the Physics of Cellulose fibres.
1953. Herrmann E., Z. Anorg. Chem., 274, 81.
1950. Herrmann E., Stipefic J., Z. Anorg. Chem., 261, 2490.
1913. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 38, 347.
1911. Hill A. V., A new form of differential microcalorimeter for the estimation of heat production in physiological, bacteriological or ferment action, Journal of Physiology, 43, 316.

1920. Heyrovsky J., J. Chem. Soc., 117, 1013.
1928. Huttig F., Wittgenstein E. V., Z. Anorg. Chem., 171, 326.
1933. Huttig, Koble, Z. Anorg. Chem., 214, 289.
1954. Imelik, Mathieu, Prettre, Teichner, Communication présentée à la 4-e réunion de la Soc. de Chim. Phys. France.
1951. Imelik, C. R. Ac. des Sciences, 233, 1284.
1937. Искольдский И. И., Химия растворов алюминиевой промышленности, ОНТИ, 1937.
1951. Jahr K. F., Plaetsche H., Naturwiss., 38, 302.
1907. Junkers H., J. Gasbel, 50 520.
1933. Kargin, Papkov, Acta Physicochimica U. R. S. S., 3, 839.
1942. Kinke A., Tomio M., Lercher K., Berichte, 75, 2, 1517.
1923. Kohlschutter, Z. Elektrochemie, 29, 246.
1931. Kraut, Hume, Ber., 64, 1702.
1941. Krogh A., Zeuthen E., The mechanism of flight preparation in some insects, J. Exper. biol., 18, 1—10.
1927. Lange E. W., Messner G., Naturwiss., 33, 521.
1955. Laville Gaston, Théorie générale du microcalorimètre Calvet, C. R. Ac. des Sciences, 240, 1060—1062.
1955. Laville Gaston, Etalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet, C. R. Ac. des Sciences, 240, 1195—1197.
1952. Longuet P., Revue des Matériaux de Construction, 443—444.
Longuet P., XXIV-e Congrès de Chimie industrielle, Paris.
1882. Loewig, Berichte, 15, 2641.
1913. Mahin, Ingraham, Stewart, J. Am. Chem. Soc., 35, 30.
1935. Mathieu M., Nitration et gélatinisation de la cellulose, Actualités scientifiques industrielles, Hermann-Paris.
1934. Megaw H. D., Z. Krist. Miner. Petrogr. Abt., 87, 185.
1932. Mellanby, Parasitology.
1955. Michel Max., C. R. Ac. des Sciences, 241, 1462.
1957. Michel Max., C. R. Ac. des Sciences, 244, 73, 595.
1951. Milligan, Journ. Phys. and Coll. Chem., 55, 497.
1928. Mohanlal, Dhar, Z. Anorg. Chem., 174, 1.
1947. National Bureau of Standards Circ., C. 459.
1894. Noyes, Whitney, Z. Phys. Chem., 15, 694.
1931. Onsager L., Physical Rewiew, 37, p. 405—426; 1932, 38, p. 2265—2279.
1953. Papee D., Charrier J., C. R. Ac. des Sciences, 237, 897.
1954. Papee D., Charrier J., Tertian R., Houssemaine R., Communication présentée au Congrès de l'Aluminium, Paris.
1952. Parker T. W., 3-e Symposium International sur les ciments, Londres.
1849. Person C. C., Am. Chim. Phys., (3), 270.
1930. Prasad, Mehta, Joshi, J. Indian Chem. Soc., 7, 979.
1940. Petitpas Thérèse, Gélatinisation des nitrocelluloses, J. chim. Phys., 37, 6—18.
1943. Petitpas Thérèse, Thèse Paris.
1944,a. Prat H., Calvet E., Application de la microcalorimétrie à l'analyse des stades initiaux de la germination, C. R. Soc. Biol., 138, 662—663.
1944,б. Prat H., Distinction d'un hydro- stade et examen des modalités d'action des facteurs externes au cours de germination, C. R. Soc. Biol., 138, 664—665.
1944,в. Prat H., Variations de la thermogenèse provoquées par l'acide indolacétique et l'alcool au cours des premiers stades de la germination, C. R. Soc. Biol., 138, 675—676.
1944,г. Prat H., Calvet E., Sur le dégagement de chaleur manifesté au cours des premiers stades de l'hydratation des graines, C. R. Ac. des Sciences, 218, 944—945.
1945,а. Prat H., Calvet E., Influence de la déshydratation préalable des graines sur la thermogenèse de germination, C. R. Ac. des Sciences, 220, 226—227.
1945,б. Prat H., Calvet E., Sur les éléments des courbes de thermogenèse utillisables pour caractériser l'état et les propriétés spécifiques des semances, C. R. Ac. des Sciences, 220, 470—472.
1945,в. Prat H., Calvet E., Modifications apportées à la thermogenèse germinative par une dessication préalable des semences, C. R. Soc. Biol., 139, 222—223.
1945г. Prat H., Les gradients histo-physiologiques et l'organogenèse végétale, Rev. Can. Biol., 4, 543—693.
1946. Prat H., Calvet E., Fricker J., Etude microcalorimétrique du développement des cultures bactériennes et de la germination des graines, Rev. Can Biol., 5, 247—250.

1947. Prat H., Variations of thermogenesis during the first stages of seed germination, Trans. Roy. Soc. Can., V, 41 (3), 95—97.
1948. Prat H., Histo-physiological gradients and plant organogenesis, Botan. Review, 14, 603—643; 1951, 17, 693—746.
1951. Prat H., Influence de la température ambiante sur la thermogenèse des germinations, Rev. Can. Biol., 10, 443—454.
1952. Prat H., Microcalorimetric studies on germinations of cereals, Can. J. Bot., 30, 379—394.
1953. Prat H., Observations sur la thermogenèse bactérienne, Rev. Can. Biol., 12, 19—34.
1954. Prat H., Analyse microcalorimétrique des variations de la thermogenèse chez divers insectes, Can. J. Zool., 32, 172—197.
1954. Prat H., Thermogenèse du Souriceau nouveau-né, Rev. Can. Biol., 13, 18—45.
1955. Prat H., Influence exercée par l'anesthésie sur la thermogenèse du souriceau, Rev. Can. Biol., 14, 1—7.
1956. Prat H., Régimes de la thermogenèse chez *Periplaneta americana* (L): effets d'excitations olfactives; influence de la décapitation, Rev. Can. Biol., t. 15.
1938. Pratt, Robertson, Influence of indole 3 acetic acid on the respiration and growth of intact wheat seedlings, Am. J. Bot., 25, 389—392.
1905. Richards T. W., L. J., Proc. Am. Acad. Sci., 41, 11.
1954. Rinfret M., Daoust H., Microcalorimetric studies of polyvinyl acetate solutions, Canad. J. Chem., 32, 492—499.
1955. Rinfret M., Parent M., Microcalorimetric determination of the critical concentration and the molecular dimensions of polyvinyl acetate in solution, Canadian J. of Chemistry, 33, 971—978.
1953. Roeder K. D., Insect physiology.
1955. Rossini Frederik D., Thermochimie experimentale, Chapitre 13, ouvrage publié par les soins de l'I. U. P. A. C. (Interscience Publishers Inc. New York).
1951. Roth L. M., Willis E. H., Hygroreceptors in *Coleoptera*, J. Exp. Zool., 117, 451—484.
1910. Schmidlin, Lang, Ber. Dstch. Chem., 43, 2813—2816.
1933. Schmidt C. F., Bayne-Jones S., Bacterial calorimetry, J. Cell. Compt. Physiol., 3, 405—418.
1914. Slade, Polack, Elektr. Chem. Z., 31, 21.
1895. Stohmann, J. f. prakt. Chem., 52, 60.
1946. Svietoslawski W., Reinhold Publishing Corporation, New York.
1937. Taylor I. R., Crescitelli, Measurement of heat production, J. Cell. Comp. Physiol., 10, 93—112.
1953. Tertian R., Papee D., C. R. Ac. des Sciences, 236, 1565; 136, 1668.
1954. Tertian R., Papee D., Charrier J., C. R. Ac. des Sciences, 328, 98.
1951. Thibon H., Charrier J., Tertian R., Bull. Soc. Chim. Fr., 18, 384.
1947. Thibon H., Maillard A., Savon L., Chim. et Ind., 37, 117.
1954. Thulin Ake, Sur la mesure photoélectrique du déplacement d'un spot lumineux, C. R. Ac. des Sciences, 238, 1210—1212; 1954, Revue, Mesures et Contrôle Industriel, № 211, 829.
1923. Tian A., Microcalorimètre à compensation par effets Peltier et Joule, Bull. Soc. Chim., 33 (4), 427.
1924. Tian A., C. R. Ac. des Sciences, 178, 705—707.
1933. Tian A., J. Chim. Phys., 30, 665.
1933. Tian A., Recherches sur la calorimétrie par compensation. Emploi des effets Peltier et Joule, Ann. Fac. Sc. de Marseille 6 (2), 3.
1933. Tian A., J. Chim. Phys., 30, 665—708.
1945. Tonnelat, Thèse Doctorat-Paris.
1923. Вревский, Заварицкий, ЖРФХО, 54, 355.
1934. Whipp, Consideration on Microcalorimetry, Phil. Mag., 18, 745.
1939. Wigglesworth V. B., The principles of insect physiology.
1925. Willstaeter, Kraut, Erbacher, Berichte, 58B, 2448.
1939. Winslow C. E. A., Walker H. H., The earlier phases of the bacterial culture cycle, Bac. Review, 3, 147—186.
1949. Winslow C. E. A., Herrington L. P., Temperature and human life.
1934. Zlotowski I., C. R. Ac. des Sciences, 199, 284; 1935, J. Phys. et Radium, (7), 6, 242; 1941, Phys. Review, 60, 483.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

В последние годы измерение тепловых эффектов, сопровождающих физико-химические и биологические процессы, наблюдаемые в лабораторных и естественных условиях, приобретает все большее значение не только в изучении химических явлений, но и в самых разнообразных областях точного знания и технологии. Результаты калориметрических исследований в сочетании с найденными иными путями данными об изменениях изобарных потенциалов (свободной энергии) или энтропии исследуемых систем позволяют получать полную термодинамическую характеристику интересующего нас явления и делать более категоричные выводы и предсказания. Характерно, что термодинамический подход в наше время широко заинтересовал также и биологов, все более внедряющих точные методы при исследовании процессов в живых организмах.

Все это заставляет непрерывно совершенствовать технику калориметрических измерений как в направлении увеличения точности получаемых результатов, так и в смысле разработки новых методик, учитывающих очень разнообразную специфику явлений и объектов исследования.

В литературе имеется несколько монографий, посвященных калориметрии и термохимии. Необходимо упомянуть классический труд В. Ф. Лугинина и А. Н. Щукарева («Руководство к калориметрии». Москва, 1905), книгу В. Уайта (White W. P., The Modern Calorimeter, Chem. Catalog Co, New York, 1908), обширный том А. Эйкена (Eucken A., Energie und Wärmeinhalt, Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, B. VIII, Teil I, Acad. Verlages, Leipzig, 1929), книги В. Свентославского (Świętosławsky W., Microcalorimetry, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1946; Thermochimie, Librairie Alcan, Paris, 1933), книгу, изданную под ред. Россини (Rossini F. D., Experimental Thermochemistry, New York, London, 1956) и капитальную монографию М. М. Попова («Термометрия и калориметрия». Изд. МГУ, 1954). За последние годы много материала по отдельным вопросам калориметрии можно найти также и на страницах отечественных и иностранных журналов.

Тем не менее появление русского перевода книги Э. Кальве и А. Прата вполне оправдано и своевременно, так как ее содержание и изложение отличаются многими ценными специфическими чертами. Не только при изучении биологических процессов, но и в ряде явлений, все чаще встречающихся на пути исследования систем, играющих ведущую роль во многих развивающихся отраслях химии, физики и технологии, приходится иметь дело с медленно протекающими тепловыми явлениями. Таковы процессы полимеризации, набухания, адсорбции и другие. Измерение длительных тепловых эффектов в обычных калориметрических устройствах, где «главный период» опыта может продолжаться только несколько минут, невозможно. Кроме того, в ряде случаев, особенно в биологических явлениях, необходимо специально проследить ход выделения или поглощения теплоты во времени, т. е. изучить термокинетику процесса. Монография Э. Кальве и А. Прата в основном посвящена именно описанию методик, разработанных для изучения термокинетики (термогенеза) в микрокалориметрических устройствах. Огромным преимуществом монографии является то, что изложенный в ней материал получен авторами в результате многолетнего опыта, собственных экспериментальных работ, а не по литературным источникам.

Различные исследователи применяют термин «микрокалориметрия», вкладывая в него неодинаковый смысл. Иногда подразумевается измерение тепловых эффектов, связанных с незначительными изменениями температуры, иногда — малые размеры калориметрических сосудов, а следовательно, и навесок или объемов изучаемых объектов.

Микрокалориметрические методы, разработанные марсельскими учеными (начатые А. Тианом и потом усовершенствованные Э. Кальве), сочетают в себе все эти признаки. Эти методы могут быть применимы для разнообразных целей: для измерения тепловых эффектов, малых по абсолютной величине, но важных по своему значению, для измерения истинных теплоемкостей, для работы с дефицитными веществами, недоступными в больших количествах, и т. д.

Методы Тиана — Кальве помогают решать ряд микрокалориметрических проблем. Они позволяют измерять тепловую мощность процессов как функцию времени, что необходимо при изучении термокинетики, и измерять суммарную теплоту реакции, что представляет интерес с точки зрения термодинамики. При этом могут быть измерены как быстрые выделения или поглощения теплоты, так и очень медленные при непрерывной автоматической записи тепловыделений с точностью до 0,001 *кал/час*. В калориметрах Тиана — Кальве впервые нашли практическое применение эффекты Пельтье для термоэлектрического охлаждения в целях компенсации экзотермических эффектов.

Кальве оригинальным способом разрешил проблему термостатирования прибора, введя массивный блок и конусы, способствующие симметричному распределению температур и достигнув того, что нуль прибора, так называемый «экспериментальный нуль», поддерживается постоянным (отклонения не превышают 0,000001°). Калориметры Кальве могут быть использованы и при меняющейся температуре. Тогда в них может быть проведен количественный дифференциально-термический анализ, потребность в котором чрезвычайно велика, а перспективы применения обширны.

При первом чтении монографии может создаться впечатление, что описываемая методика слишком сложна для ее широкого применения в различных лабораториях. Использование эффектов Пельтье и Джоуля для компенсации выделений и поглощений теплоты, термостатированное поме-

щение, точный учет времени, автоматическая регистрация показаний приборов — все это, кажется, не всегда может быть осуществлено в той мере, какой достигли Э. Кальве и А. Прат в своих наиболее совершенных устройствах.

Однако в современных физико-химических лабораториях, снабженных прецизионными электроизмерительными приборами и радиоэлектронными устройствами, имеются все возможности для внедрения микрокалориметрических установок Кальве. К тому же в тексте книги можно найти ряд ценных указаний, как путем упрощений можно в отдельных случаях получать результаты, вполне удовлетворительные по своей точности для решения поставленных задач.

Исключительно ценен даваемый авторами теоретический анализ с учетом всех возможных погрешностей и путей сведения их до минимума. Отдельно разобраны приемы измерения как основных калориметрических величин, так и измерений длины, веса, времени и т. д. Интересно отметить, что при использовании описываемых методик взвешивание оказывается наиболее частым источником ошибок, так как точность взвешивания может быть ниже точности самих калориметрических измерений.

Заслуживает внимания предложенный Кальве прием непрерывного микрокалориметрического взвешивания паров воды при исследовании дифференциальной теплоты адсорбции; этот прием дает возможность измерять количества испаряющейся воды с точностью до $1 \cdot 10^{-6}$ *г/час*.

Авторы монографии неоднократно подчеркивают важное правило, часто забываемое экспериментаторами при выборе калориметрических методик: излишнее усложнение аппаратуры, не диктуемое требованиями поставленной цели измерения, может только увеличить погрешность результата.

Не менее подробно и критически изложены также и разделы, описывающие методы обработки кривых, полученных из эксперимента.

При переводе текста сохранены особенности оригинала. Сохранена, например, термохимическая система знаков, которой пользуются авторы (выделение тепла — плюс; поглощение — минус), хотя у нас более принята обратная, термодинамическая, система. В нескольких местах текста говорится о «тепловой энергии», в то время как сейчас подавляющее большинство физико-химиков, химиков и физиков считают, что теплота, как и работа, есть форма передачи энергии, а не форма энергии. Весь цифровой материал оставлен в том виде, в каком он дан авторами, в частности количества теплоты, выраженные в калориях, не приводились в соответствие с принятой международной системой.

Перевод некоторых специальных терминов был связан с рядом трудностей. Там, где это было возможно, мы старались максимально приблизить их к принятым в отечественной литературе. Так, например, «thermogénèse» мы в физико-химических главах передали как «тепловыделение» или «выделение теплоты», в биологической же части сохранен более близкий для биологов термин «термогенез». «Cellule calorimétrique» переведено как «калориметрическая камера» в соответствии с термином, принятым в монографии М. М. Попова. Понятие «déséquilibre thermique» переведено как «термическая неоднородность», «choc thermique» — как «температурный скачок» и т. д.

Хотелось бы отметить, что в кратком предисловии Россини к французскому изданию при изложении истории развития термохимии автор почему-то не упоминает русского академика Г. И. Гесса (1802—1850), еще в 1836 г. заложившего основы современной термохимии и установившего

общеизвестный и широко используемый в повседневной практике закон независимости теплового эффекта от пути осуществления реакции (закон Гесса).

При подготовке русского издания книги Э. Кальве и А. Прата по предложению авторов были добавлены несколько их журнальных статей, опубликованных после выхода в свет французского издания. Этот материал существенно дополняет монографию.

Появление русского перевода оригинальной, превосходно написанной книги Э. Кальве и А. Прата несомненно будет способствовать внедрению прецизионной калориметрии, а следовательно, и строгих термодинамических методов в целый ряд отраслей точных наук, во многие области новой техники, а также в биологические науки.

Мы с удовлетворением отмечаем, что в своем предисловии Э. Кальве и А.Прат посвящают русское издание книги памяти двух советских ученых, обогативших отечественную и мировую науку фундаментальными открытиями, физика академика А. Ф. Иоффе и физиолога академика И. П. Павлова, а также франко-русской дружбе и культурным связям, постоянно и активно развивавшимся между нашими странами на протяжении веков.

Можно не сомневаться, что книга послужит целям укрепления все возрастающего единства наук в деле познания природы, будет способствовать достижению возвышенных целей, объединяющих прогрессивных ученых всех стран, стремящихся к использованию достижений науки для счастья людей в условиях мира и дружбы.

К. Мищенко

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть 1
ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

Эдуард Кальве

(перевод В. А. Холлер)

Часть 2

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Эдуард Кальве

(перевод Ю. Д. Третьякова)

Часть 3

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ В БИОЛОГИИ

Анри Прат

(перевод Н. В. Цингер)

Э. Кальве и А. Прат

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ

Редактор *В. М. САХАРОВ*

Переплет художника *А. Г. Антоновой*
Художественный ред. *Е. И. Подмарькова*
Технический редактор *А. А Голиченкова*

Сдано в производство 21/II 1963 г.
Подписано к печати 19/VI 1963 г.
Бумага $70 \times 108^1/_{16} = 15$ бум. л. Печ. л. 41,4. Уч.-изд. л. 34,9. Изд. № 3/0717
Цена 2 р. 64 к. Зак. 664

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 5
Мосгорсовнархоза
Москва, Трехпрудный пер., 9

Я В ПРОДАЖЕ

ая экстракция. 2-е изд. Перевод
во иностранной литературы, 1962,

онизирующих излучений на природ-
іе полимеры. Перевод с английского,
. литературы, 1959, 296 стр. 1 р. 48 к.
А. **Возбуждение и развитие взрыва**
их веществах. Перевод с английского,
ой литературы, 1955. 120 стр., 70 коп.
нное состояние радиохимии. Перевод
Изд-во иностранной литературы, 1953,
і.
·и Ф. **Фотометрия пламени.** Перевод
Изд-во иностранной литературы, 1962,
26 к.
графия. Перевод с английского, Изд-во
літературы, 1961, 480 стр., 2 р. 08 к.
Г. **Ядерная химия и ее приложения.** Перевод
ого, Изд-во иностранной литературы, 1961,
р. 23 к.
Дисперсия оптического вращения. Примене-
анической химии. Перевод с английского,
остранной литературы, 1962, 397 стр., 1 р. 53 к.
ып. 9. **Труды Первого международного кон-**
еревод с английского, Изд-во иностранной лите-
ратуры, 1960, 932 стр., 3 р. 90 к.

372
414
452 табл.
454 13 сн.

КАТАЛИЗ. Том 10. **Исследование поверхности катализаторов.** Перевод с английского, Изд-во иностранной литературы, 1960, 332 стр., 1 р. 60 к.

Крелль Э. **Руководство по лабораторной ректификации.** Перевод с немецкого, Изд-во иностранной литературы, 1960, 631 стр., 2 р. 82 к.

Кросс А. **Введение в практическую инфракрасную спектроскопию.** Перевод с английского, Изд-во иностранной литературы, 1961, 110 стр., 49 коп.

Кройт Г. **Наука о коллоидах.** Том 1. Перевод с английского, Изд-во иностранной литературы, 1955, 538 стр., 2 р. 58 к.

Минков Г. **Замороженные свободные радикалы.** Перевод с английского, Изд-во иностранной литературы, 1962, 218 стр., 96 коп.

Образование и стабилизация свободных радикалов. Перевод с английского, Изд-во иностранной литературы, 1962, 622 стр., 2 р. 90 к.

(Продолжение на след. стр.)